This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Verzeichnis und Titelabkürzungen

der Zeitschriften, über deren Inhalt im Chem. Central-Blatt referiert wird.

A. Annalen d. Chemie u. Pharmazie.
AB. Archives de Biologie.
ABlg. Annales de la soc. geolog. de Belgique.
ABH. Allg. Brauer- u. Hopfenztg.
ACF. Annali di Chimica e di Farmacologia.
AGen. Archives des sc. physiques et naturelles. Genève.
Agén. Arch. génér. de Médecine.
AGeo. Atti della R. Acc. dei Georgofili.
AGes. Arbb. a. d. Kais. Ges.-Amt.
Agr. Annali di Agricoltura.
Agron. Annales agronomiques.
Agpr. l'Agricoltura pratica.
AH. Archiv f. Hygiène.
AHy. Annales d'Hygiene.
AInc. Atti del R. Istituto d'Incorragiamento alle Scienze naturali echonomiche e technologiche.
AIP. Annales de l'Institut Pasteur.
AIt. Arch. Italiennes de Biologie.
Als. Journal de Pharm. d'Alsace-Lorraine.
ALw. Annalen der Landwirtschaft.
AMB. Arch. méd. Belges.
AmCh. American Chem. Journal.
AMod. Atti della Società dei Naturalisti di Modena.
AmPh. American Journ. of Pharm.
AmR. Amer. Chem. Review.
An. Annales de Chimie et de Physique.
Anl. The Analyst.
AÖ. Allgem. österr. Chemiker- und Techn.-Ztg.
AÖn. Annalen der Önologie.
APth. Archiv f. experimentelte Pathologie u. Pharmakologie. Leipzig.
ApZ. Apotheker-Zeitung.
Ar. Archiv der Pharmazie.
Ars. Archives de Pharmacie.
Arn. Archives de Physiol. norm. et path.
ASa. Abhdlgn. d. math.-phys. Klasse d. Kgl. Sächs. Ges. d. Wiss.
ATh. Arch. f. Tierheilkunde.
ATor. Atti della R. Accad. di Scienze di Torino.
ATos. Atti della R. Società Toscana di Scienze Naturali.
AVen. Atti del R. Istitute Veneto di Scienze, Lettere ed Arti.
B. Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch.
BAm. Bull. de l'Acad. medic. de Paris.
BAss. British Association for Advancement of Sc. and Arts.
Bayr. Freie Vereinigung d. bayer. Vertreter d. angew. Ch.
BBlg. Bull. Acad. Belge.
Bei. Beibl. zu WIEDEMANN's Annalen.
BF. Bollettino Farmaceutico.
BHa. Ber. d. landw. Inst. Halle.
BHSal. Ztschr. f. d. Berg-, Hütten- und Sal.-Wesen d. Preuſs. Staates.
BHZ. Berg- u. Hüttenm. Ztg.
BIED. BIEDERMANN's Centralbl.
Biol. Biol. Centralblatt. Erlangen.
BJ. Jahrb. f. wissenschaftl. Botanik.
BIGw. Bair. Industrie- u. Gewerbeblatt.
Bkl. Berliner klinische Wochenschrift.
Bm. Der Braumeister, Chicago.
BMfr. Bull. Soc. franç. de Minéralogie.
BNap. Boll. Soc. di Naturalisti di Napoli.
BÖ. Ber. d. Österr. Chem. Gesellsch.
BÖF. Ber. d. Österr. Ges. zur Förderung d. Chem. Ind.
BöZ. Böhm. Zeitschr. f. Zuck.-Ind.
Bost. Boston medical and surg. Journ.
Bot. Ber. d. deutsch. botan. Gesellsch.
BotC. Botanisches Centralblatt.
BotZ. Botanische Zeitung.
BPar. Bull. d. l. Soc. Chim. de Paris.
BPt. Bull. de l'Acad. de St. Pétersbourg.
BrJ. The Brewers Journal.
Brm. Britisch medical Journal.
BRom. Boll. R. Accad. med. di Roma.
Brsl. Breslauer ärztl. Zeitschr.
Brt. Ber. d. kais. russ. techn. Ges.
Brux. Bull. de la Soc. roy. de Bruxelles.
Bth. Bull. génér. de therapie.
BTr. Bollettino della Soc. Adriat. Sc. natur. Trieste.
BVen. Boll. Soc. Veneto-Trentina di Scienze.
BVit. Boll. Soc. generale dei Viticoltori.
Ç. Chemisches Centralblatt.
Č. Casopis českého lékärnietva (Böhmische pharmaz. Ztschr. Prag).
CAug. Centralbl. f. prakt. Augenheilk.
CAz. Chem. techn. Centralanzeiger.
CBk. Centralbl. für Bakteriologie und Parisitenkunde.
CEl. Centralbl. für Elektrotechnik.
CGp. Centralbl. f. allgemeine Gesundheitspflege.
ChDr. Der Chemiker und Drogist.
ChN. Chemical-News.
ChZ. Chemiker-Zeitung.
ChI. Die Chemische Industrie.
Civ. Civil-Ingenieur.
Ckl. Centralbl. f. Klin. Med.

UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Cm. Centralbl. f. d. medizin. Wissenschaften.
CPh. Centralbl. f. Physiologie.
CPp. Centralbl. f. Papierfabrikation.
Cr. Comptes rendus de l'Acad. des sciences (Paris).
D. Dingler's Polytechn. Journal.
DAm. Deutsche Amerikanische Apothekerzeitung.
DAr. Deutsches Archiv für klinische Medizin.
DBR. Archiv für Physiologie (Du Bois-Raymond).
DCh. Deutsche Chemiker-Ztg.
DG. Zeitschr. d. geol. Ges. Berlin.
DI. Deutsche Industrie-Ztg.
DMW. Deutsche medizin. Wochenschrift.
DMZ. Deutsche Medicinalzeitung.
Drg. The Druggist Circ.
DVG. Deutsche Vierteljahresschrift für öffentl. Gesundheitspflege.
DW. Deutsche Weinzeitung.
Dy. Journ. of th. Soc. of Dyers and Colourists.
DZI. Deutsche Zuck.-Ind. Berlin.
EM. Engineering and Mining Journal.
ESa. Erläuterungen der geol. Spezialkarte d. Königreichs Sachsen.
F. Il Farmacista italiano.
FAgr. Forschungen auf dem Gebiete d. Agrikulturphysik.
FM. Fortschritte der Medizin.
FVi. Forschungen auf dem Gebiete d. Viehhaltung.
Gas. Journal f. Gasbeleuchtung und Wasserversorgung.
Gb. Der Gerber.
Gbl. Bull. de la Station agricole expérimentale de l'Etat de Gembloux.
GFarm. Giornale di Farm., di Chim. e di Sc. affin.
GFTr. Giornale Farmaceutico Trentino.
GI. Der Gesundheitsingenieur.
GI. Glasnik srpskoga učenog društva (Organ d. serbischen gelehrten Gesellschaft Belgrad).
Gö. Göttinger gelehrte Anz.
GOsp. Gazetta degli Ospitali.
GPa. Giornale di Scienze naturali ed Economiche di Palermo.
GTo. Giornale R. Acc. di Medicina di Torino.
Gvin. Giornale vinicolo.
Gz. Gazetta chimica italiana.
H. Beilstein, Handbuch.
HK. Hopfenkurier.
Hlf. Helfenberger Annalen.
I. Industries.
IB. Industrieblätter.
IHD. Arbb. d. hygien. Sekt. d. VI. Internat. Kongr. f. Hygiene u. Demogr.

IR. Industrial Review.
Ir. Iron.
JA. Jernkontorets Annaler.
JaBot. Jahrb. f. wiss. Botanik.
JAm. Journal of the Americ[...] cal Society.
JACh. Journal of the Analyt[...] mistry (America).
JAnv. Journal de Pharm. d'A[...]
JBelg. Journal de l'Acad. belg[...]
JCh. Journal of the Chemic[...]
JGaz. Journal des usines à g[...]
JGö. Jahresbericht d. hygien[...] Univ. Göttingen.
JGV. Journ. f. öffentl. Gesund[...] u. Volkswirtschaft.
JH. Journal d'Hygiène.
JKi. Jahresbericht d. Milch[...] Station Kiel.
JLw. Journal f. Landwirtsch[...]
JMic. Journal of the Microsc[...]
JPCh. Journal de Pharm. et c[...]
Jpr. Journal f. pr. Chemie.
JRou. Journal de la Soc. ind.[...]
JSa. Jahresber. f. Berg- u. Hü[...] Sachsens.
JSI. Journal of the Society [...] cal Industry.
LCh. Listy chemické (Chemisc[...] Prag).
LChS. London Chemical Socie[...]
LJa. Landw. Jahrbücher.
LSchw. Landw. Jahrb. f. Schw[...]
LSp. Lo Sperimentale.
LT. Leipziger Monatshefte [...] industrie.
Lum. La Lumière électrique.
LVSt. Die Landwirtschaftlich[...] suchsstationen.
Maa. Maandblatt vor natuur[...]
MBerl. Mathemat. u. naturwis[...] Mitt. a. d. Sitzungsber. [...] Akad. d. Wiss. zu Ber[...]
MCh. Monatshefte f. Chemie.
MChR. Medicin.-chirurg. Rdsch[...]
MD. Monatshefte für prakt. [...] logie, Hamburg.
Medd. Meddelers. fra Carlsber[...]
MGP. Monatsblätter f. öffentl[...] heitspflege.
MGes. Mitteil. a. d. Gesundhe[...]
MGWi. Mitt. d. k. k. technol. [...] museums Wien.
MJ. Medical Journal.
MJa. Jahrbuch f. Mineralogi[...]
MMag. Miner. Magaz. and Jou[...] Min. Soc. London.
MMW. Münchener mediz. Woc[...]
Moo. Mitt. d. Ver. zur Förd[...] Moorkultur im deutsch[...]
Msc. Mon. scientifique.

Fortsetzung am Schluss

LIBRARY

OF THE

UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Received Bd. Nov. *, 189*3 *.*

Accessions No. 53418 *. Class No.* *.*

CHEMISTRY
LIBRARY

CHEMISCHES

CENTRAL-BLATT.

VOLLSTÄNDIGES REPERTORIUM

FÜR

ALLE ZWEIGE DER REINEN UND ANGEWANDTEN CHEMIE.

LXII. JAHRGANG (IV. FOLGE. III. JAHRGANG) BAND II.

JULI BIS DEZEMBER 1891.

UNTER MITWIRKUNG VON

DR. G. BODLÄNDER IN CLAUSTHAL. — DR. HEFELMANN IN LEIPZIG. — PROF. DR. JANEČEK IN AGRAM. — DR. W. NERNST IN GÖTTINGEN. — PROF. DR. F. NIES IN HOHENHEIM. — DR. B. PROSKAUER IN BERLIN. — PROF. DR. R. SACHSSE IN LEIPZIG. — DR. A. SAUER IN HEIDELBERG. — DR. V. WACHTER IN MILTENBERG A/M. — DR. J. WAGNER IN LEIPZIG.

REDIGIERT VON

PROF. DR. RUD. ARENDT.

MIT ZAHLREICHEN ABBILDUNGEN, SYSTEMATISCHER INHALTS-ÜBERSICHT, AUTOREN- UND SACHREGISTER.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

HAMBURG UND LEIPZIG,

VERLAG VON LEOPOLD VOSS.

1891.

CHEMISTRY LIBRARY

53418

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Systematisches Register.

I. Physikalische Chemie.

Allgemeines.

Nekrolog von J. E. Hilger 96. Nekrolog auf Silvestri 96. Bildung von Salzen 404. Der Energieinhalt und seine Rolle in Chemie u. Physik 404.

Gase.

Diffusion u. Absorption durch Kautschuk 404.

Flüssigkeiten.

Diffusion d. süfsen W. im Meerw. 1. Bemerkungen gegen die Kritik Lupton's 241. Natur der Lösungen 241. 405. 406. Farbenveränderung von Salzlsgg. 405. Diffussion des Ammoniaks durch Wasser und Alkohol 405. Löslichkeit von Salzen in Wasser 405. Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln u. zwischen Lösungsmittel u. Dampfraum 406. Beziehungen zwischen den Affinitäts- und Teilungskoeffizienten in nicht mischbaren Lösungsmitteln 406.

Wärme.

Das zweite Prinzip d. Thermodynamik 406. Ausdehnung v. Fll. durch d. Wärme 1. Elektrische Verdampfung 242.

Elektrizität.

Chemie des Akkumulators 406. Geschwindigkeit d. Ionen 1. Elektrolytische Dissociation 243. Die Rolle d. Kations in d. Volta'schen Kombinationen 516. Elektrolyse 609. Elektrochem. Unterss. 689. Elektromotorische Kräfte d. Polarisation 739. Elektrolyse von Legierungen 787. Angriff v. Glas durch W. u. elektrische Methode zur Best. dess. 907.

Licht.

Anw. einiger Formeln v. Ketteler auf die optische Chemie 1. Brechungsindizes d. W. 2. Molekularrefraktion u. -dispersion verschiedener Verbb. 243. Refraktion der Gase u. Dämpfe 243. Dispersion u. chemische Zus. 243. Brechungsvermögen organischer Verbb. 407. Pyron 407.
Molekularrefraktion u. -dispersion verschiedener Substanzen 2. Emissionsspektrum d. Ammoniakoxygenflamme 243. Lage der Absorptionsstreifen u. Lichtempfindlichkeit organischer Farbstoffe 408. Optischer Nachw. suspendierter Substanzen in d. Flamme 838.
Chem. Wrkg. d. Lichtes 2.

Apparate.

Laboratoriumsutensilien 289. Neue Bürette 516. Normalgewichtsatz für feinste chemisch-analytische und physikalische Wägungen 97. Exsikkatoren 97. Apparat zum Erhitzen von Glasröhren 97. Geeignete Form d. Spirituslampen 98. Wolpert'scher Luftprüfer 98. Neue Spritzflasche 98. Korrektion wegen d. herausragenden Fadens v. Quecksilberthermometern 98. Vorrichtung zum selbstthätigen Betriebe v. Quecksilberluftpumpen 99. Osmotischer Druck v. Salzlsgg. 244. Trockenapp. 289. Siedepunktsbestimmungen mit kleinen Substanzmengen 289. Cylinder mit Überlaufgefäfs 292. Ein

neuer Heber 401. Heizbarer Vakuumexsikkator 401. Bestimmung des spez. Gew. zähflüssiger Substanzen 401. Bürettenschwimmer für undurchsichtige Fll. 401. Pyknometer 402.
Bürette zum selbstthätigen Abmessen von Fll. 402. Neue Thermometerskala 402. Einige neue Büretten 513. Abbildungen chemischer App. aus syrischen u. lateinischen Manuskripten 513. Kalibrierung von Büretten 513. Hydrostatische Wage 513. Neues Wägefläschchen 516. Neue Spiritusgebläselampe 641. Beurteilung u. Glasgefäfse zu chem. Gebrauche 642. Tabellen zur leichten Umwandlung englischer in metrische Einheiten 642. Einige physikalische Eigenschaften v. Gläsern 643. Quecksilberpipette 645. Neue Glasgefäfse 787. Gaskochofen 788. Dampftrichter 788. Universalgasometer 785. Vorlesungsapp. z. Darst. v. Ozon 787. Klotzhalter für Wasch-, Trocknungs- und Absorptionsröhren 905. Wasserbäder aus Porzellan 906. Aräopyknometer 907

II. Allgemeine Chemie.

Allgemeines.

Einw. d. Kaliumhaloidsalze auf d. Löslichkeit d. neutralen Kaliumsulfats 2. Konst. d. Wassermoleküls 3. Abspaltungsgeschwindigkeiten v. Chlorwasserstoff aus Chlorhydrinen 3. Einw. d. alkalischen Basen auf d. Löslichkeit d. Alkalisalze 3. Löslichkeit v. Salzgemischen in W. 4. Theorie d. Lösungen 5. 6. Verhandlungen über d. Theorie d. Lsgg. 5. Leitfähigkeit v. Kupfervitriollsgg. 6. Dissociationshypothese 6. 908. 909. Kryoskopisches Verh. verdünnter Lsgg. 7. Periodische Anordnung d. Elemente 8. Osmotischer Druck 8. Dampfdrucke homologer Verbb. 100. Auflsg. d. Weins. bei Ggw. v. Kali od. Natron 100. Gesetz über d. Umwandlungstemperatur als Funktion d. chemisch. Konst. 100. 834. Schmelz- und Siedepunkt d. normalen Paraffine 100. Lsgg. v. Doppelsalzen 102. Best. d. Molekulargewichtes einiger Metalle 102. Einw. d. Temperatur auf d. Explosionsgrenzen brennbarer Gasgemische 102. Adhäsion beim Gefrierpunkte 104. Einige Ideen üb. Lsg. 104. Theorie gasähnlicher Lsgg. 104. Der tote Raum d Chloral-Soda-Reaktion 104. Kritische Daten d. Fll. 105. Siedepunkt v. Fll. u. Flüssigkeitsgemischen 105. Molekularwertigkeit u. Molekularkoeffizient 106. Vom Raoult'schen Gesetz 244. Ausdehnung des W. mit der Temperatur 409. Best. von Molekulargewichten nach d. Siedemethode 410. Berichtigung zur spez. Wärme des Quecksilbers 411. Allotropische Umwandlung d. Metalle 411. Bemerkung 411. Beziehungen zwischen d. Atomgewicht u. d. Dichte im flüssig. Zustande 411. Best. d. Molekulargewichts beim kritischen Punkt 411. Eine Bemerkg. 411. Konzentrationsgrad von Lsgg. u. das Brechungsvermögen 517. Kryoskopisches Verh. wässeriger Rohrzuckerlsgg. 517. Explosionswelle 517. Vermeidung d. Siedeverzuges 517. Beziehungen zwisch. d. Volumänderung, d. Nubilität chem. Verbb. u. d. Reaktionswärme 517. Metachemie 518. Molekulargewichte von Fll. u. ihre Siedepunkte 518. Der Verlauf der Explosion in Gasen 519. Der tote Raum bei chemisch. Rkk. 609. Schwefelsäurelösung 609. Theorie d. Dissociation in Ionen 609. Kennzeichnung d. Flamme 609. Langsame Verbrennung v. Gasgemischen 611. Energieinhalt 689. Die chem. Neutralisation d. Säuren und Basen 689. Association od. Dissociation 690. Übersättigte Lsgg. 690. Langsame Verbrennung v. Gasgemischen 740. Chem. Fernewrkg. 741. Natur d. kolloidalen Lsgg. 743. Verdunstung 743. Kapillaritätskonstanten organischer Stoffe in wss. Lsgg. 787. DD. d. Chlorammoniums 788. Thermodynamik chem. Vorgänge 833. Die neue Theorie d. Lsg. 833. Beobachtungen auf kryoskopischem Gebiet 834. Berechnung d. Siedepunkts einer beliebigen Fl. unter jeglichem Druck 834. Der dreifache Punkt 834. Ein Theorem v. J. W. Gibbs 834. Umsetzung v. Oxyden u. Hydroxyden schwerer Metalle mit Halogenverbb. d. Alkalien 834. Geschwindigkeitskoeffizienten d. Basen 835. Berechnung d. Molekularvolumes 836. Best. d. Verkettung d. C-Atome in den organ. Verbb. 836. Reaktionsgeschwindigkeiteo d. direkten Verbb. v. Halogenen mit Metallen 837. Neutralisationswärmen 908. Einfl. d. Lichtes auf explosive Gase 908. Molekulare Dissymmetrie 909.

Thermochemie.

Hydrierung geschlossener Ringe 8. Einfl. d. Lichtes auf d. Verlauf chem. Reaktionen 9. Thermische Unters. d. zweibasischen Säuren mit einfacher Funktion 10. 11. Verbrennungs- und Bildungswärme der gechlorten Körper 11. 520. Konst. u. Bildungswärme der basischen Erythrate 12. Thermische Daten über d. Propions. u. das K- u. Na-Propionat 13. Lösungswärme u. Löslichkeit einiger organ. Säuren in Methylalkohol 13. Camphenreihe 106. 520. Verbrennungswärmen einiger organ. Säuren 106. Lösungswärme einiger Körper in Methyl-, Äthyl- u. Propylalkohol 108. Humins. 244. Spez. Wärme einiger Lsgg. 412. Verbrennungswärme von Nitrobenzolen 520. Verbindungswärme d. Fluors mit Wasserstoff 520. Calorimetrische Unterss. 520. Bemerkungen über eine Abhandlung v. Richards 612. Wärmewert d. Nahrungsbestandteile u. deren Derivv. 837. Calorimetrische Unterss. über d. Zustand des Si und Al im Gufseisen 912. Bildungswärme d. Platinbromids u. seiner Verbb. 912.

Vorlesungsversuche.

Vorlesungsverss. über d. Eigenschaften d. Salzlsgg. 522. Nachw. d. Dissociation d. Salmiaks 788.

- - -

III. Anorganische Chemie.

Metalloide.

Allgemeines.

Reduktion von Sauerstoffverbb. durch Magnesium 337. Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen Metallen und Haloiden 412. Dichte von Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff 413.

Krystallographie.

Krystallformen einiger Ceriumsalze 145. Krystallform zweier Dichromate 145. Doppelsalze des Rubidiums 522. Krystallformen des tetra- und pentathionsauren Kaliums 522.

Sauerstoff.

Atomgewicht d. O 147. Ozon 523.

Schwefel.

Bldg. v. Dithions. 49. Thioschwefelsaure Salze 49. Sulfurylhyperoxyd 147. Persulfate 245. Beziehung zwischen d. Dichte u. Zus. d. verdünnten Schwefels. 645. Schwefeltetroxyd 789. Persulfate 840.

Selen.

Bemerkung 913.

Chlor.

Löslichkeit des $KClO_3$ 147. Chemisches Gleichgewicht zwischen Salzsäure und Wasserstoff in bezug auf Metalle 449. Rk. zwischen Arsenwasserstoff u. Silbernitrat 414.

Antimon.

Salze der Antimonsäure 414. Fünffach-Schwefelantimon 790.

Kohlenstoff.

Reinigung d. Schwefelkohlenstoffs 148. Selbstentzündung v. Schwefelkohlenstoff 148. Kohlenstofftetrajodid 369. Einflufs d. Wasserdampfes u. anderer Gase auf d. Verbrennung eines Gemenges v. CO u. H 449. Einw. d. Wärme auf CO 645. Eine Reaktion d. CO 646.

Bor.

Elektrolyse d. Bor- u. Siliciumverbb. im geschmolzenen Zustande 149. Verbindg. des Borbromids mit Phosphorwasserstoff 415. Borsulfide 612. Borselenid 612.

Kiesel.

Siliciumfäden 50. Bromojodide von Silicium 246. Darst. d. Siliciumchlorjodide 246. Reduktionsvermögen des Si 523. Siliciumselenid 524. 612.

Wasserstoff.

Katalytischer Einfl. d. Säuren auf d. Geschwindigkeit der Reaktionen des H_2O_2 auf HJ 149.
Rk. v. Wasserstoffsuperoxyd auf Ammoniummolybdat u. Citronensäure 337. Einw. v. Permanganat auf Wasserstoffsuperoxyd 338. Darstellung v. reinem Wasserstoffsuperoxyd 338.

Metalle.

Allgemeines.

Einw. v. Eisenchlorid auf Schwefelmetalle 237. 370. 525. Konstitutions- und Krystallwasser 370. Bildung der Mineralsulfide 415. Einw. v. Nitrosylchlorid auf Metalle 524. Bildg. gemischter Krystalle 612.
Alkoholat d. Schwefelkaliums 338. Chem. Theorie d. Schießpulvers 646.

Natrium.

Darst. v. Natrium 96*. Natrium 149. Löslichkeit v. Natriumcarbonat in Kochsalzlsgg. 915.

Thallium.

Unters. über das Thallium 4«0. Thallium 647.

Cäsium.

Reduktion d. Cäsiums 450. Eigenschaften des Cäsiums u. seines Hydrats 451.

Barium.

Charakteristik d. alkalischen Erden u. d. Zinkoxydes 916. Elektrolyse des Chlorbariums 246. Zwillingsbildg. am Chlorbarium 647.

Magnesium.

Cyanverbindungen des Magnesiums 246. Einw. v. H_2O_2 u. kohlensaurem W. auf Mg 247.

Aluminium.

Aluminiumchlorid 791.

Cer und seltene Metalle.

Atomgewicht d. Lanthans 149. Erbium u. Didym 647. Emissionsspektra d. Neodym- u. Praseodymoxydes u. neodymhaltende Leuchtsteine 791. Didym 792.
Alkalische Zirkonate 248. Zirkonate der Erdalkalien 415.

Chrom.

Einw. von Wärme auf Lsgg. von Chromoxydsalzen 248. Explosive Verb. bei Einw. von Barytwasser auf Chromsäure bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd 416. Bleichromat 648. Analyse d. Chromgelbs 648.

Eisen.

Einw. v. Salpetersäre auf Eisen 249. Flüchtige Verb. zwischen Eisen u. Kohlenoxyd 249. 416. Flüchtige Verb. v. Fe mit CO 250. Metall-Kohlenoxyd-Verbb. 338. Verflüchtigung von Nickel u. Eisen durch Kohlenoxyd 416. Prüfung des metallischen Eisens auf Arsen 416. Durch Wasserstoff reduziertes Eisen 451. Fällung v. Cu durch Fe 613. Rkk. zwischen Ferrisalzen u. l. Rhodaniden 613.

Zink.

Einw. v. Ammoniak auf Chlorzink 251. Schwerlöslichkeit d. chem. reinen Zuckers in Säuren 451.

Mangan.

Mangantetrachlorid 150. Zers. v. Kaliummanganat durch Aluminiumsalze 150.

Kobalt.

Farbenänderung des Chlorkobalts 338. 417. 649. Doppelsalze v. Chlorlythiumkobalt 339. Farbenänderung des Chlorkobalts 339. Farbenänderung der Kobaltsalze 339. Grüne Farbe bei Elektrolyse oxalsaurer Kobaltsalze 525. Farbenveränderungen des Kobaltchlorürs 649. Die Hydrate des Kobaltchlorürs 651. Kobaltdioxyd 792. Oxydation von Co-Salzen bei d. Elektrolyse 841.

Nickel.

Nickeltetracarbonyl 151. Flüchtigkeit des Nickels unter dem Einflusse von Salzs. 417. Kohlenoxydnickel 613.

Zinn.

Hydrate des Zinnchlorids 452.

Gold.

Sulfide des Goldes 370. Goldsulfid 842.

Platin.

Vorkommen u. Produktion d. Platins am Ural 144. Neue krystallisierte Verbb. des $PtCl_4$ mit HCl 152. Reines Platin 371. Platin-Kohlenoxyd-Verbb. 453 Einw. von Platinoxydhydrat auf wolframsaure Salze 454. Verbb. d. Kohlenoxydplatins 454. Direkte Einw. v. Fluor auf Platin 842.

Palladium etc.

Doppelchloride u. Bromide d. Iridiums u. Phosphors 152. Osmium 252. Luteorhodiumsalze 871. Iridiumammoniakverbb. 372. Luteo- u. Roseonitrate 372.

Blei.

Doppelsalz aus Jodmagnesium u. Jodblei 50.

Silber.

Zers. von AgCl durch das Licht 50. 373. Silberchlorür 152. Blaues Silber 152.

793. Verdampfungswärme des flüssigen Ammoniaks 153. Lichtwirkung auf Silberchlorid 418.

Quecksilber.

Einw. v. NH_3 auf Quecksilberhalogenverbb. 251. 615. Dampfdruck von Quecksilber 339. Knallquecksilber 614. Verbb. d. Mercuriammoniums 916.

Kupfer.

Phosphate des Kupfers 51. Kupferoxydammoniak 339. Neues Kupferhydrür u. Darstellung von reinem Stickstoff 418. Einw. von W. auf basische Kupfersalze 418.

Wismut.

Das Wismut des Handels 373. Wismutbromid 615. Entgegnung 842. Einw. v. Phosphorwasserstoff auf Wismuttribromid 917.

Kadmium.

Peroxyde des Kadmiums 340.

Wolfram.

Neue Wolframs. 52. Komplexe anorgan. Säuren 525.

Vanad.

Sulfosalze d. Vanadins 52. Arsenvanadinsäuren 340.

IV. Organische Chemie.

Allgemeines.

Theorie der Doppelbindung 193. Nomenklatur organischer Verbb. 841. Strukturbestimmungen aliphatischer Säuren 419. Einw. v. Nitrosylchlorid auf ungesättigte C-Verbb. 794.

Krystallographie.

Krystallographisch-chem. Unterss. 111. Krystallformen einiger organ. Verbb. 109.

Reihe der fetten Körper.

Kohlenwasserstoffe.

Zers. v. Kohlenwasserstoffen mit Wasserdampf bei höherer Temperatur 577.
Kondensation v. Acetylen durch d. Effluvium 577. Darst. v. Acetylenkupfer 917.
Dimethyldiacetylen 421. Isomerisationserscheinungen d. ungesättigten Kohlenwasserstoffe 615.
Einw. v. Alkalien auf Nitroverbb. d. Paraffinreihe 14. 292.

Alkohole.

Direkte Synthese d. primär. Alkohole 690.
Oxydation tertiärer Alkohole 843.
Oxydation der Natriumalkoholate durch den Sauerstoff d. Luft 154. Darst. v. Chlormethylalkohol und Oxychlormethyläther 664.
Krystallisierte Verb. von Natriumdisulfid mit Alkohol 14. Entdeckung d. Alkohols 456.
Darstellung des letzten unbekannten Amylalkohols 526.
Allylalkohol 794.
Einw. v. Chlorkohlenoxyd auf Glykolchlorhydrin 342.
Ätherifikationskonstanten d. Pinakolinalkohols 194.

Säuren.

Trockene Destillation v. Silbersalzen organischer Säuren 795.
Ameisensaure Salze 917.
Cyanisonitrosoessigsäure 292. Nitrosocyanessigsäureäther 292.
Propionsaure Salze 691.
Verh. d. Butters. zu alkalischer Permanganatlsg. 918. Verh. d. Butters. zu alkalischem Permanganat 918.
Derivate der Stearinsäure 421. Cyanstearins., Hexadekylmalonamins. u. Hexadekylmalons. 795.
Propylidenessigs. 843.
Erucasäure aus Rüböl 293.
Polymere Säuren der Ricinoleïnsäure 456. Sulfonderivv. durch Einw. v. Schwefels. auf Ricinusöl 652.
Spaltung der inaktiven Milchsäure durch Pilze 293. Trimethyläthylidenmilchsäure 796.
Einw. des Äthylendiamins auf Dibrombernsteinsäureester 155. Methylcyanbernsteinsäuremethyläther 293. Bromierung von Bernsteinsäure 343. Dibrombernsteinsäureäther 374. Bemerkungen zu der Arbeit von Hantzsch und Cramer: Über das Monoxim der Bernsteinsäure 421. Umsetzung von Dibrombernsteinsäureester mit Zink 844.
Dimethylglutarsäure u. Trimethylbernsteinsäure 294. Zers. d. Brenzweins. beim Erhitzen auf höhere Temperatur 796.
Diacetylpimelinsäureäthyläther 294. 374.

Pimelins. 14. Einw. v. Ammoniak u. Anilin auf α-Acetoglutarsäureäther 111.
Dichlormaleïnanilchlorid 112. Umwandlung d. Maleïns. in Fumars. 194. Erden der Cerium- u. Yttriumgruppe 247. Fumarsäurereihe 527. Äthylfumars. u. Äthylmaleïns. 845.
Eulyt 457.
Oxydation d. Aniluvitonins. 15. Darst. d. Brenztraubensäureglycidäthers (Glycuvins.) 15.
Lävulinsäure u. Acetondiessigsäuredilakton 529. Hydroxylävulins. u. Acetacryls. 652.
Acidität d. grünen Trauben 658. Spaltungsprodd. d. α-Oxyss. 691. Homologe der Äpfels. 845.
Bildg. inaktiver Weins. durch Oxydation d. Phenols 113.
Chloracet- u. Cyanacetessigester 114.
Isomeres der Schleims. u. die Paraschleimsäure 295. Schleims. 845.

Äther.

Addition d. Alkoholelemente in d. Äthern ungesättigter Säuren 15. 374. Halogenentziehung bei α-β-Halogensäureäthern 114. Auftreten v. Äthern statt d. Allenkohlenwasserstoffe aus d. entsprechenden Halogenverbb. u. alkoholischer Kalilauge 115. Einw. v. NH_3 auf d. Äther organ. Säuren 846.
Einw. d. Säurechloride auf Natriumcyanessigäther 16. Äthylthiacetoacetat 295. Gechlorte Derivv. d. Acetessigesters 577.
Unters. d. fetten Öles v. Schleichera trijuga 16. Epichlorhydrin, Acet- u. Paraldehyd und Benzol 17. Ein im Thran vorkommender stickstoffhaltiger Körper 115. 458. Einw. von P_2O_5 auf Dibromhydrin 295. Krystallisiertes Glycerin 374. Darstellung v. Triacetin 458. Feste Oxydationsprodd. der trocknenden Öle 530. Die Baumwolle und deren Prodd. 616. Einw. v. Acetin auf alkoholisches Kali 694. Konst. d. Butterfettes 694. Einw. v. Glyceriden auf alkoholische Alkalien 847. Epidibromhydrin 918. Unters. über die Säuren d. Butter 918. Isoglyceridtheorie 919.
Verbb. d. Mannits mit d. sauren Molybdaten d. Natrons u. Ammons 295.
Verbb. d. Aldehyde mit phosphoriger Säure 848.

Aldehyde.

Chloralimidoverbb. 155. Trimethyläthylaldehyd 195.
Konst. v. Caprylaldehyd 617. Darst. v. Bromoform aus Aceton 695.
Oxime des Chlorals u. Butylchlorals 458. Oxim d. Chlorals 617.

Ketone.

Konst. d. α-Ketone 116. Einw. v. Chlorkohlensäureäther auf Natriumaceton 117. Acetonkali u. Acetonnatron 117. Aceton 796.
Einw. der Salpetersäure auf Acetonylaceton 459. Oxydation gemischter Monocarbonylketone d. aliphatischen Reihe 848. Einw. v. Chlor auf einige Ketone der Fettreihe 919.
Thenoilpyruvinsäureäther 155. Tetrins. u. Oxytetrinsäure 343.

Acetoxime.

Chem. Verschiedenheit bei stereochemisch-isomeren Ketoximen 617. Acetoxim 618.

Amine, Amide, Imide, Phosphine, Sulfine.

Selen- u. Schwefelderivate des Äthyl- und Propylamins 344.
Doppelsalze d. Chloroplatinate d. Ammoniakbasen 17. Alkylierungen sekundärer u. primärer Basen mit alkylschwefelsaur. Kalium 117. Alkylderivv. d. Hydroxylamins 118. Hexamethylenamin 118. Alkylderivate des Hydroxylamins 460. Epichloramin 461. Beständigkeit des Hydroxylamins 618. Dimethylamin 618. Halogenhaltige Amine d. Fettreihe 797. Freies Hydroxylamin 921. Benzoësäureester d. Glykosamins 922.
Chloralimide 156. Cholin 695.
Diäthylamidocapronsäure 462. Einw. von Jodwasserstoff auf einige Amidoss. 850.
Einw. d. Hydroxylamins auf d. Ketonitrile 17. Propionylpropionitriloxim 196. Einw. von Borfluorid auf Nitrile 421. Polymerisationsprod. des Trimethylacetonitrils 530. Polymeres Trichloracetonitril 580. Konst. d. Allylcyanides 850. Crotonaldoxim 851.

Tri-, Tetra-, Pentamethylen.

Konst. fünfgliedriger Ringsysteme 120.

Furfuran.

Furfurylamin 295. Diphenylfurazan 654. Furfuralllävulins. 744.

Pyrrol.

Neue Methode z. Best. d. Konst. d. Homologen d. Pyrrols 19. Dehydracets. 20. Lacton der Triacetsäure 344. Platinverbb. als Derivate des Pyrazols 581. Dehydracetsäure 345. Konstitution der Äthylpyrrole 744. Einw. d. Methylalkohols auf Pyrrol 797. Einw. d. Wärme auf 1-Phenyl-3-methylpyrazolplatinchlorid u. auf Pyrrodiazolon- u. Pyrrodiazolplatinchlorid 922.

Thiophen.

Derivv. d. Acetothienonoxaläthers 923.

Kohlehydrate.

Umwandlung stärkehaltiger Substanzen in Dextrin 296.
Rohrzucker aus d. Ipecacuanhawurzel 20. Konst. d. Xylits u. d. Xylose 20. Vogelbeersaft 121. Xylose aus Maiskolben 121. Neue Quelle für Xylose 121. Identifikation d. Zucker 196. Die in d. Hagebutten primär gebildete Zuckerart 296. Verbb. d. Dextrose mit den Oxyden von Ni, Cr, Fe 296. Der l-Sorbit 345. Bemerkung zu Ost's Abhandlung 375. Einfluſs inaktiver Substanzen auf das Drehungsvermögen von Traubenzuckerlsgg. 375. Konfiguration des Traubenzuckers 421. 798. Einw. v. Salzs. auf Invertzucker, Dextrose u. Lävulose 745. Stachyose 746. Gleichzeitige Best. der Saccharose u. Raffinose 747. Darst. d. Raffinose aus Melassen 798. Gerstengummi 799. Spezifische Drehung von Zuckerarten 851.
Arabisches Gummi und seine Ersatzmittel 532. Gummi- u. Pectinsubstanzen 577. Vork. v. Xylose lieferndem Gummi 655.
Pectinsubstanzen d. Rübe 618. Einw. v. Salpeters. auf Pflanzenfasern 619. Konstitution der Lignocellulose 620.

Cyanderivate.

Platinsulfocyanide u. Sulfocyanplatinate 620.
Einw. von Senfölen u. Isocyansäureäthern auf Hydroxylamin 462.
Paraban- und Oxalursäure 462.
Phenylguanazol 157.
Anilguanidin 21. Guanidin 21. Unters. d. knallsauren Salze 422.

Kohlensäurederivate.

Dithiokohlensäuren 532. Metachlorthiophenol 533.
Äthylenurethan 423.
Ureide d. normalen Säuren 296. Methylenderivv. d. Harnstoffes u. Thioharnstoffes 297.
Einw. v. Acetanhydrid auf substituierte Thiocarbamide 22. 297. Neue Benzylderivv. d. Thiocarbamids 23. 375. Einw. v. Essigs. auf Phenylthiocarbimid 23. 375. Thiazolverbb. 157. Neue Additionsprodd. des Thiocarbamids 21. 297. Einw. von Essigsäure auf Phenylthiocarbimid 303.
Oxydationsprodd. der Harnsäure 196.

Aromatische Reihe.

Allgemeines.

Alicyklische Homologie 159. Isolierung aromatischer Sulfosäuren 345. Konst. der Tetrolringe 423. Ring- u. Kernbildung der Kohlenstoffverbb. 423. Siedepunktsbest. hochmolekularer Körper 655. Absolute Ortsbest. durch Überführung von p-Dinitroverbb. in Chinone 122. Sulfonierung d. p-Chlornitrobenzols u. d. p-Chloranilins 656. Benzoylierung einiger Kohlenwasserstoffe u. Alkohole 853.

Kohlenwasserstoffe.

Allgemeines.

Hydrogenisation d. Benzols 854. Benzol 925.
o-Nitrotoluol 297.
Äthylbenzol im technischen Xylol 297. Einw. von Ammoniak auf o-Xylylenbromid 424.
Oxydation d. Cymols u. Isopropylbenzols 159. Synthese d. p-Propyltoluols u. d. p-Isopropyltoluols 159. Konstitution des Cymols 534. Umlagerungen d. Propylgruppe 857.
Künstl. Moschus 800.

Phenole.

Einw. von Epichlorhydrin auf Phenole 345. Einw. des Formaldehyds auf Phenole 463. 696.
o- und p-Chlorthiophenol 656. Molekulare Erniedrigung d. Phenols 657.
Was ist Aristol? 113.
Bromderivv. d. Carvakrols 160.
Einw. d. Sonnenlichtes auf organ. Verbb. 23. Konstitution von Benzochinon 424.
Brenzkatechincarbonsäuren 346.
Einw. v. salpetriger Säure auf Resorcindiäthyläther u. Triäthylresorcin 801.
Synthesen von Oxyxanthonen 160. Methylierung des symmetrischen Orcins 298.
Succinylobernsteinsäureäther 801. Phenylhydrazinverbb. d. Succinylobernsteinsäureäthers 802.
Reduktion d. Apions 534.

Äther.

Chlorhydrinester d. m-Oxybenzoës. 747.
Oxydationsprodd. des p-Phenetidins 578.
Phtaleïne 24.

Aldehyde.

Isomerie d. Thioaldehyde 25. Thioderivv. d. Benzaldehyds 25. Aromatische Thioaldehyde 26. Trithioderivv. d. Acetaldehyds u. d. polymere Thioformaldehyd 26. Einw. des Schwefels auf Benzaldehyd 160.
Verhalten des Zimmtaldehyds gegen saure schwefligsaure Alkalien 160. Phtalaldehydsäure 425. Einw. von Cyankalium auf Phtalaldehydsäure 425.
Äthylierter Salicylaldehyd 854.
Derivv. d. Brompiperonals 857.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY

Säuren.

Hydrierung d. Benzoësäure 298. 858. Nitrosulfobenzoës. 926. Bromierung der Brombenzoëss. 927.
Aldehyduramide d. Acetessigesters 159.
Nitrierung d. o-Chlor-p-toluyls. 657. Nitrierung d. m-Chlor-p-toluyls. 658. Nitrierung u. Bromierung d. o-Brom-p-toluyls. 659. Di-m-Dibrom-p-toluyls. 660. Nitrierung d. Nitro-p-toluylss. 927. Dinitro-p-toluylss. u. ihre Derivv. 928.
Abkömmlinge d. Dinitrophenylessigesters 622. 929. Einw. v. Zinnchlorür auf Nitrophenylindazolcarbons. 660.
Einw. v. Ammoniak u. Methylamin auf nitrierte Oxybenzoësäureäther 27.
Phenerythren 463.
Optisch aktive Phenylbrommilchss. u. Phenoxyacrylss. 804.
Umwandlung von Gallussäure und Tannin in Benzoësäure 464. Abkömmlinge des Tannins 696.
Darstellung von Phenoldicarbonsäuren 346.
Phtalsäure 28. Symmetrisch. Alkylisophtalss. 161. Zus. u. Krystallform d. isophtalsauren Bariums 930. Stereoisomere Phenylmethylbernsteinsäuren 299.
Einw. v. Cyankalium auf Opiansäureäthylester 299.
Derivv. d. Metahemipins. 930. Opians. 930.

Ketone.

Gemischte fettaromatische Ketone 53. Konfiguration d. ω-Isonitrosoacetophenons 54. Euxanthon 300. Synthese des Peonols 426. Oxydation der fettaromatischen Ketone 464. p-Tolylessigsäure 465.
Einw. v. Äthylmalonylchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe 660. Die sog. „Säure mit roten Salzen“ 660. β-Ketonss. d. aromatischen Reihe 661. Verh. v. Ketonen u. Aldehyden gg. Natrium 931.

Schwefelderivate.

Bildungsprozesse v. aromatischen Thioanhydroverbb. 54. Sulfonderivv. u. deren Spaltung durch Alkalien 55. Ungesättigte Sulfone 55. Sulfone in chem. u. physiologischer Beziehung 697.

Amine, Amide, Imide etc.

1, 2, 4-Trimethyl-p-phenylendiamin 161.
Reaktionsprodd. v. Benzylamin u. Glycochlorhydrin 301. Affinitätsgröfsen der Basen 465. Einw. v. Pikrylchlorid auf Amine 747.
Symmetrische Benzoltriderivv. 161. Derivv. des Äthylenphenyldiamins 347. p-Nitrosobenzylanilin u. -toluidine 466. (1. 2. 3) o-Xylidin 467. Das aus β-Benzylnaphtylamin durch salpetrige Säure entstehende α-β-Benzenylnaphtylendiamin 467. Sulfonierung d. m-Chlornitrobenzols u. d. m-Chloranilins 698. Nitroderivv. d. Dimethyl-o-anisidins 933. Einw. v. Benzylchlorid auf Toluidin 56. 623. Methyl-p-toluidin 535. γ-Phenoxypropylamin 804.
Phenacetin 699.
Geschichte d. o-Oxyazofarbstoffe 56. Aldehydgrün 162. Orthooxyazofarbstoffe 162.
Amidine 749.
Amidobenzolderivv. d. Acetessigäthers 56. Einw. v. Ammoniak auf substituierte o-Amidobenzoësäureester 56.
Bromoxazolon 661. Nitrosoverbb. d. Thiazolreihe 699.
Anilido- u. Oxyacridine 536. Pikryl-, o-p-Dinitrophenyl- u. Nitroazo-p-Chlorphenyl- u. Nitroazo-, resp. Nitrosoazo-p-Chlorphenylhydrazin 58. Asymmetrische Phenylhydrazidoessigs. 59. o-Chlorphenylhydrazin 163. Einw. v. Phenylhydrazin auf Chlormalonsäureester 163. Eigenschaften d. m-Xylylhydrazins u. Einw. auf Acetessigester 302. Nitrohalogenhydrazoverbb. 375. Einw. von Kohlenoxysulfid, Phosgen u. Chlorkohlensäureester auf Phenylhydrazin 468. Einw. v. Phenylhydrazin auf Phenole 538. Einw. v. Hydrazinhydrat auf Monoketone u. Orthodiketone 623. Einw. v. Hydrazinhydrat auf Isatin u. Phenole 625. Einw. v. Hydrazinhydrat auf Benzophenon 626.
Reduktion von Trimethylgallamid u. Acetylgallamide 469. Benzolsulfamide u. gemischte sekundäre Amine 751. Einw. v. Chlor auf Acet-p-toluid 752. Dichlortoluol 752. Thioderivv. d. o-Amidobenzamids 859.
Einw. v. Äthylendiamin auf Thioamide 163. Krystallform des Methylacetanilids 59. Kondensation d. Anilbrenztraubens. 805.
Einw. d. Hypochlorite u. Hypobromide auf einige Imide u. über d. Phtalimid 164. Stickstoffwasserstoffs. 661. Einw aromatischer Carbodiimide auf Orthodiamine 805.
Pseudocumidin 427. Einw. von Benzylchlorid auf m-Xylidin 303.
Azoverbb. 59. Azoniumbasen 59. Oxydation der Azoverbb. 348. Oxyazokörper 427. Triazinreihe 700. Anw. v. Natriumhypophosphit bei d. Sandmeyer'schen Reaktion zur Umwandlung d. Diazoverbb. 934.
Azine der Harnsäuregruppe 428.
Intramolekulare Umlagerung d. Äther einiger Isoaldoxime 807.
Isomere p-Nitrobenzaldoxime 807.
Oxime einiger Ketonss. d. aromatischen Reihe 859. Isomerie d. Oxime etc. 861.
Additionsprodd. der Stickstoffäther von β-Aldoximen 861. Oxime u. Stereochemie 861.

Verseifbarkeit der Sulfone 165. p-Xylol-disulfosäure 429. Verseifbarkeit der Sulfon- u. Benzolsulfinsäureester 429.
Rhodanbenzyl 627. o-Cyanbenzylchlorid u. o-Cyanbenzalchlorid 808.

Kohlensäurederivate.

Aus Methylphenyl-Diphenylharnstoffchlorid dargestellte Verbb. 376. Darst. disubstituierter Carbamide aus primären Aminen u. Schwefelkohlenstoff 661. Darst. v. symmetrischem Diamidodiphenylthioharnstoff 664*. Thioharnstoffe 752. Homologe d. Benzhydrylamins 809.

Styrolgruppe.

Azoniumbasen 165. Berichtigung 165. Imidazole 426.
Zimmts. 165. 505. Nitrierung von Zimmts. u. Phenylmethakryls. 753. Dijodzimmts. 810. Kondensation d. Allozimmts. mit Phenolen 810. Derivv. d. Truxills. 811.
Benzoyl- u. Cinnamyleugenol 197.

Diphenylgruppe.

Unterss. über Carbazol 61. Benzidinfarbstoffe 470. Darst. v. Phenyläther u. Oxydiphenyl, sowie deren Homologen 664. Dimethylcarbazol 811.
Diphenylenoxyd 662.
Hydrobenzoine 165.
Diphenylisobernsteins. und β-Diphenylpropions. 754. Darst. v. Hydrobenzoïn und Desoxybenzoïn 166. Oxime unsymmetrischer Ketone 662.
Oxime halogenierter Benzophenone 662. Das symmetrische p-Dichlorbenzophenon und sein Oxim 663. Metabrombenzophenon u. seine Oxime 663. Derivv. d. Paraphenylbenzophenons 934.
Dampfdruck von Dibenzylketon 348. Dibenzylketon 348.
Abkömmlinge d. Desoxybenzoïns 811.
Synthesen v. Oxyxanthonen 61. Aromatische Oxyketone 377.

Indiggruppe.

Darst. v. künstl. Indigo 144. Indigosulfosäuren 348.
Synthese von Indigodisulfos. 61.
Verbb. v. Mono- u. Dibromisatin mit Piperidin 863.
Molekulargewicht d. Nitrosoindols 61. Synthese von Derivaten d. Isindazols 429.
Einw. v. Methyljodid auf α-Methylindol 985.

Terpene und Campher.

Pinen 537. Camphen 538.
Terpene u. Campher 166.
Entgegnung auf Markownikoff's Bemerkungen 167. Sobrerol 167. Natur d. Terpentinöle 167. Terpene u. ätherische Ole 627. Terpentin 755.
Antiseptische Eigenschaften d. Amethylcamphophenolsulfons 62. Einw. d. Na-Alkoholate auf Campher 197. 348. Einw. von Natriumbenzylat auf Camphocarbonsäurester 308. Methylcamphocarbonate d. Methyls und Äthyls 308. Verbb. der Campher mit Aldehyden 349. Alkylierte Cyancampher 350. Einw. v. HClO auf Campher 628. Campher u. Thymol 864.

Naphtalingruppe.

Schmelzpunkt gewisser binärer organischer Verbb. 539. 937. Ein neuer Acetylen-KW-stoff 937. Molekulare Verbb. organ. Körper durch Schmelzung 937. Analogon des Äthylens 169.
Tolylnaphtylsulfide 430. Picen 663.
Einw. v. Salpeters. auf Naphtolderivv. 199. Darst. von Nitroderivv. 200. Einw. von Phtalylchlorid auf Phenole 812.
Bromderivv. v. β-Naphtol 198.
Disazoverbb. d. α-Naphtols 169. Orthoazoverbb. d. α-Naphtols 169. Konst. d. Hydrazone. d β-Naphtochinons 169. Oxychinone 377.
Naphtoëss. 62. Hydrierungsstufen der Naphtoësäuren 430. Die in d. Erdöl aus Baku vorkommenden Säuren mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt 865.
Derivv. d. Lapachos. 64.
Nitroderivv. d. α-Naphtoläthyläthers 628.
Azoderivv. d. β-Naphtylenamins 64. Äthyl-α naphtylamin 431.

Phenanthren- und Anthracengruppe.

Einw. v. Salpeters. auf Anthracen 539.
Hydroxanthranol 471.
Nitroverbb. d. Alizarins, Purpurins 170.
Bemerkungen zu W. v. Miller's Abhandlung über Konstitution der Phenanthrolinbasen 471. Darst. v. Diamidocarbazol u. Diamidodimethylcarbazol 688. Carbazokridine 755. Homologe d. Akridins 938. Phenanthridin 939. Methylphenanthridine u. Chrysidine 940.

Pyridingruppe.

γ-Dipyridyl u. Dipiperidyl 65. Pyrazolderivate 170. Pyridinsynthesen 171. β-Picolin 172. Einführung 2-wertiger Radikale in das Piperidin 304. Derivate d. Piperidins 377. Verhalten der Piperidinbasen gegen Halogenverbb. 378. Derivate der Homopiperidinsäure 431. Eigenschaften d. Diäthylendiimins 481. Pyridinbetaïn 432. 540. Darst. d. α- und β-Pyridylmilchs. aus α-Picolin 756. α-Äthylpyridylketon 812. α-Methylpyridylketon 812. Pyridylketone 812. α-Propylpyridylketon 813. β-Ketone d. Pyridins 813. Methylierte Dipyridyle 865.

Chinolingruppe.

Einw. v. unterchloriger Säure auf Monobromchinoline, Bromcarbostyrile u. Dibromchinoline 65. Halogenalkylate d. p-Oxychinolins 65. Farbstoffe d. Chinoxalinreihe 172. 817. Chinaldinsynthese 173. Synthese sauerstoffhaltiger Pyridin- und Piperidinbasen 174. Trichinylmethan 174. Farbstoffe aus Hydrochinaldin 175. Zur Abhandlung v. H. Schiff u. Vanny 200. Beziehungen der Eurhodine zu den Indulinen u. Saffraninen 304. Oxydation von Chinolinderivaten 305. Oxyderivate des Alizarinblaues 351. Ammoniumverbb. 351. Derivate des o u-p-Toluchinolins 378. Wirkung der Wasserstoffaddition auf tricyclische Systeme 432. Methantrichinoil 432. Oxydation des Alizaringrüns u. Alizarinindigblaues 432. Tetrahydro-α-naphtochinolin 433. Aromatisch. Oktohydro-α-naphtochinolin 433. Homologe d. Tetrahydrochinolins 541. o-Amidochinaldin 541. Oxydation in der Chinolinreihe 543. Darst. d. Amidochinoline 813. Bildungsweise d. Chinolinbasen 813. Einw. v. Chlor auf Oxychinoline 814. Tetrahydrüre des β-Naphtochinolins und β-Naphtochinaldins 815. Oktohydrüre d. β-Naphtochinolins 816. Oktohydrüre d. chinaldins 817. o-Chinolinhydrazin 866. Derivv. d. Toluchinoline u. d. m- Xylochinolins 942.

Weniger bekannte Körper.

Neuer stickstoffhaltiger Körper 379.
Saponinkörper 176. Helixin 176. Saponinsubstanzen 543. Agrostemma Githago 545. Schlufswort zu d. Arbeiten Kruskal's 546. Ein neues Blaus. lieferndes Glykosid 702. Adonin 818.
Alkaloïde aus Sabadillsamen 67. Pseudokodeïn 68. Amaryllin u. Belamarin 68. Isoecgonin 144. Cocablätter und deren Alkaloïde 176. 546. Neues Alkaloïd aus Conium maculatum 177. Tropin 177. Cytisin 177. Violetter Farbstoff aus Morphin 201. Pseudoephedrin 201. Chinäthylin 308. Sublimation der Chinaalkaloïde 308. Benzoyl-ψ-tropeïn 434. Geschichte der Coca-Basen 472. Alkaloide aus d. Samen von Delphinium Staphis agriae L. 472. Strychnin 628. Cannabinin 702. Pharmaz.-chemische Mitteilungen 703. Verh. d. Dimethylpiperidins u. verwandter Basen gg. Chlorwasserstoff 704. Bildg. v. Harnstoff bei d. Spaltung des Arginins 757. Hydrastin XI. 757. Alkaloïde der Arecanufs 818. Einw. v. Jodwasserstoff auf Chinin u. d. Isochinin 818. ψ-Tropin 818. Einw. v. Jodwasserstoff auf Chinin u. Cinchonin 819. Einw. v. Jodwasserstoffs. auf Chinaalkaloide 866. Neue Alkaloide aus Chrysanthemum cinerariaefolium 944. Verh. d. Cupreïns u. Chinins zu Jodmethyl 945. Darst. d. Homologen d. Chinins 945. Isocinchonin 946.
Hofmeister's krystallinisches Eieralbumin 68.
Proteïnsubstanzen d. Hafers 177. 434. Bromelin 379. Ichthulin 680. Unterss. über die Oxydation von Eiweifs in Gegenw. v. Schwefel 946.
Lupeol 36. 758. Harz v. Doona zeylanica 308. Einw. v. Metallen, Salzen, Säuren u. oxydierenden Substanzen auf Kautschuk 867. Überwallungsharze 947.
Citronenöl 69. Rosmarinöl 309. Flüchtiges Öl von Aristolochia reticulata 379.
Krystallisierte Prodd. aus Citronen- u. Bergamottöl 379. Deutsches u. türkisches Rosenöl 579. Bergapten 868.
Krystallform einiger Cantharidinderivv. 69. Derivv. d. Cantharidins 178. Mangostin 202. Gentisin 309. 548. Cantharidin 435. Darstellung der Cantharidinsäure u. Isomeres des Cantharidins 436. Derivate d. Santonins 546. Einw. v. HJ auf Pikrotoxydhydrate 948.

V. Gärungschemie und Bakteriologie.

Physiologie u. Morphologie d. alkoholischen Fermente 28. 759. Einfl. d. Fluoride auf d. Wachstum d. Hefe 29. Einw. d. HF u. der Fluoride auf die Gärung stärkehaltiger Substanzen 29. Eigenschaft d. Antiseptica, d. Alkoholgärung zu beschleunigen 31. Über einen Stärke vergärenden u. Amylalkohol erzeugenden anaeroben Wassermikroben 252. Neue Gärung d. Stärke 253. Einflufs der Mikoderma vini auf die Zus. des Weines 254. Einw. des Lichtes auf d. Essiggärung 254. Milchsäuregärung 352. Zwei Hefearten, welche abnorme Veränderungen im Bier veranlassen 353. Eine Laktose vergärende Hefe 548. Brotgärung 549. Diastaseferment 707. Stickstoffgehalt d. Hefe 759. Resistenz d. Sporen gg. trockene Hitze 760.
Natur eines Prod. d. Eiweifsfäulnis 81. Fäulnisbakterien 179. Desinfizierende Wirkung des Torfmulls 254. Rotgefärbter Sprofspilz 707.

Widerstandsfähigkeit d. Tetanusbacillen 32. Tetanus-Antitoxin 32. 581. Wrkg. d. Stoffwechselprodd. der Mikroben 33. Wirkung d. Fäulnisprodd. u. d. Toxine 33. Pyoktanin und Benzophenoneïd 33. Ursache d. Immunität 34. Unterss. über die Temperatursteigerung in beerdigten Körperteilen 34. Ein neuer pathogener Bacillus aus Fufsbodenstaub 34. Zers. v. Harnstoff durch Mikroben 35. Moschuspilz 35. Färbungen v. Tuberkelbacillen 35. Beziehung d. Ptomaine od. tierischer Alkaloide z. d. Infektionsfiebern 35. Bittere Milch 35. Nachw. d. Typhusbacillen im Trinkw. 36. Beziehungen des metallischen Eisens zu Bakterien 180. Tetanusgift 180. Rolle d. Spaltpilze bei d. Reaktionen d. destillierten Wässer 181. Keimgehalt v. Salzlsgg. 182. Bakteriologische Unters. d. Bodens 182. Ursachen d. natürl. Immunität gg. d. Milzbrand 183. Darst. des Tuberkulins 183. Immunität gg. Milzbrand 183. Pathogene Bakterien in den Lyoner Trinkwässern 184. Kapillarhebermikroskopier-Tropfenflasche 184. Bakterienfeindliche Subst. d. Blutes 184. Mikroben d. Mundhöhle 185. Neue Anw. d. Safranins 185. Nahrung d. leuchtenden Bakterien 255. Erreger d. Schlafsucht an d. Seidenwürmern 255. Eigenschaften verschiedener Streptokokken 256. Die Antiseptica 353. Die Bakterien d. Kopenhagener Leitungswassers 436. Osmotische Verss. an lebenden Bakterien 437. Europhen in bakteriol. und pharmakolog. Hinsicht 437. Färbemethode für Tuberkelbacillen 438. Einflufs der Dämpfe äther. Öle auf Typhusbacillen 438. Gefafs zur Aufbewahrung steriler Fll. 438. Pigment-Bakterium 549. Ernährung der nitrifizierenden Spaltpilze 549. Mikrokokkus gelatinogenus 549. Wirkung des Buttersäurefermentes bei der Umwandlung der Stärke 549. Desinfizierende Wrkg. der Kresole 550. Toxalbumin, durch einen Mikroben des blennorrhöischen Eiters erzeugt 550. Neuer Bacillus im Käse 550. Apparat zur Best. der Mikroben in der Luft 551. Wrkg. d. Zentrifugierens auf Bakterien 581. Reiseausrüstung für bakteriologische Unters. v. W. 581. Streptokokkus conglomeratus der Scharlacherreger 581. Neuer Nährboden für Bakterien 582. In einem Rohzuckernachprod. vorgefunden gefärbte Pilze 707. Bakteriolog.-chem Unters. von Wurst 708. Bakterien-Nährböden 708. Natur der v. d. Gliskrobakterium gebildeten schleimigen Substanz 708. Auftreten rotfärbender Pilze im Rohzucker 708. Wurzelknöllchen d. Leguminosen 709. Einw. d. Chloroforms auf d. Bakterien 709. Bakteriologische Studien über Butter 760. Leichenfäulnis 761. Auffindung d. Tuberkelbacillen im Sputum 761.

VI. Physiologische Chemie.

Allgemeines.

Biologische Funktion des Lecithins 472.

Pflanzenchemie.

Bestandteile der Pflanzen.

Fett aus Amanita pantherina und Boletus luridus 256.
Zus. des Zellsaftes von Valonia utricularis 123.
Zus. der pflanzlichen Zellmembranen 472. Kohlehydrate in Pilzen 473.
Chemie d. Hopfens 710.
Lecithin d. Pflanzensamen 36. Eiweifsgehalt d. grünen u. etiolierten Blätter 474.
Asche 820. Mineralbestandteil des Topinambur 948. Bestandteile der Samenschalen v. Pisum sativum u. Phaseolus vulgaris 36. Zus. der Stengel u. Blätter der Pommeranzen 474. Fruchtschalen d. Garcinia Mangostana 710. Blütenstaub v. Pinus sylvestris 710. Die in d. Blumenblättern v. Gentiana verna enthaltenen Substanzen 949. Veränderungen in d. versch. Vegetationsprodd. 949. Unterss. über die Kichererbse 950.

Pflanzenphysiologie.

Fruchtentwicklung von Pirus salicifolia 380. Einw. v. Giften auf Samenkörner der Pflanzen, aus denen sie hervorgehen 552. Einfl. d. Temperatur auf keimende Gerste 711.
Entwicklung von Sauerstoff aus Pflanzen 256. Gasaustausch der Pflanzen 474. Ergrünen und Wachstum der etiolierten Blätter 665. Direkte Aufnahme v. Ammoniaksalzen durch Pflanzen 820. Das Reifen d. Kirschfrucht 820.
Einflufs d. Temperatur auf die Entstehung freier Oxalsäure in Aspergillus niger 474. Entstehung und physiol. Bedeutung der Oxalsäure im Stoffwechsel der Pilze 476.

Zers. der Oxals. durch Licht und Stoffwechselwrkg. 665.
Stickstoffassimilation d. Leguminosen 631.

Tierchemie.

Bestandteile des Tierkörpers.

Keratohyalin 257. Physiologische Unters. über d. CO 633.
Das Fibrin u. d. Blutgerinnung 37. Theorie d. Labwrkg. u. Blutgerinnung 37. Antwort an Le Bel über d. Blutgerinnung 37. Best. d. glykolytischen Vermögens d. Blutes 123. Flüssiger Zustand des Bluts im Organismus 257. Ein neuer, Eiweifs liefernder Bestandteil des Protoplasma 257. Parhämoglobin 381. Umwandlung von Kohlenoxydhämoglobin in Methämoglobin 476. Bildung der Harnsäure und der Xanthinbasen im Säugetierorganismus 552. Enteiweifsen des Blutes für d. Zuckerbest. 633. Alkalimetrie d. Blutes 634. Ein bei d. Einw. isolierter Leberzellen auf Hämoglobin oder Eiweifs entstehender harnstoffähnlicher Körper 666. Gerinnung d. Blutes 762. Alkaleszenz d. menschlichen Blutes 762. Ausscheidung der in d. Blut eingetretenen Galle durch d. Leber 666.
Chem. Zus. d. Zelle 37. Die labilen Eiweifsstoffe 554. Myosinpeptone 950. Künstl. Darst. einer resorbierbaren Eisenalbuminverb. 951. Nachw. d. sauren Reaktion des Muskels 951.
Spaltungsprodd. d. Eiweifskörper 712. Abbau d. Eiweifsstoffe 712. Spaltungsprodd. d. Leims 712. Prodd. d. tryptischen Verdauung d. Fibrins 712. Vork. v. Cystin u. Xanthin in d. Pferdeleber 712.
Chem. Zus. d. Knorpels 123. Zus. d. Kaninchenknochen 258. Eine wärmeerzeugende Substanz im Harn 476.
Gesamtstickstoff, Harnstoff, Harns. und Xanthinkörper im menschlichen Harn 39. Methylmerkaptan im menschlichen Harn 381. Vork. v. Kohlehydraten im Harn v. Tieren 634. Neues Vork. von Carbamins. 713. Unterscheidung d. Xanthinkörper im Harn 822.
Ursprung d. Citronens. als Bestandteil der Milch 258. Citronens. als normaler Bestandteil d. Kuhmilch 529. Reaktion d. Kuh- u. Frauenmilch 635.
Diastatische Wirk. des menschl. Speichels 381. 636.
Sekretion v. Agelastica Alni 554.

Tierphysiologie.

Peptotoxin 260. Grundsätze d. Ernährung 257. Der Eiweifsbedarf des gesunden Menschen 258. Die Folgen lange fortgesetzter eiweifsarmer Nahrung 381. Einflufs der als Gärungsprod. d. Cellulose gebildeten Essigsäure auf den Gaswechsel 381. Nährwert der Cellulose 382. Nährwert u. Ausscheidung des Alkohols 382. Chemische Prozesse in der Magenschleimhaut 383. Chemisches Verhalten des Nierenparenchyms 384. Einflufs eiweifsarmer Nahrung 476. Quelle d. Muskelkraft 636. 713. Kraftquelle für die Arbeitsleistungen des Tierkörpers 713.
Kritik der Zuntz'schen Respirationsverss. am Menschen 385.
Glykolyse d. Bluts 476. Schicksal der in das Blut gelangten Eisensalze 713.
Peptonurie 385. Phosphorsäuregehalt des Pferdeharns 386.
Oxydationen aromatischer Substanzen im tierischen Organismus 39. Quelle der tierischen Wärme 261.
Ausscheidungsverhältnisse des Eisens 41. Verh. der Verdauungsenzyme bei Temperaturerhöhungen 41. Alkohol als Sparmittel für Eiweifs 43. Einfl. d. Soolbäder und Süfswasserbäder auf d. Stoffwechsel d. Menschen 124. Verdauung der Vögel 261. Verhalten des neutralen Schwefels bei Stoffwechselstörungen 386. Chemische Prozesse im Dünndarm 387. Einw. der Muskelthätigkeit auf den Stoffverbrauch 388. Einflufs der Galle auf die fettspaltende Wirkg. des Pankreas 388. Einw. ermüdender Muskelthätigkeit auf den respiratorischen Stoffwechsel 389. Ausnützung von Margarinbutter und hartem Brot im Darme 477. Salzsäureproduktion des Säuglingsmagens 477. Verteilung des dem Blute zugeführten Zuckers 477. 762. Stoffwechselstörungen nach Chloroformnarkose 478. Fermentative Wirkg. d. Dünndarmsaftes 638. Bildg. v. Proteosen und Peptonen bei d. Magenverdauung 666. Verdauung d. Stärke b. Hunden 713. Einfl. einiger Arzneimittel auf Eiweifsverdauung 715. Verdauung lebenden Gewebes 762. Bildg. d. Milchsäure und Glykose in den Organen 43. Lehre v. d. Lymphbildg. 125. Glykogenbildg. in d. Leber 639. Glykuronsäurebildung während d. Carenz 638. Bildg. v. Milchs. u. Glykose im Organismus bei Sauerstoffmangel 668.
Zuckerarten im Organismus 44. Einwrkg. chem. Verbb. auf d. tierischen Körper 126. Die physiologisch. Funktionen der Phosphors. 127. Einfl. des Sulfonals auf den Eiweifszerf. 389. Celastrin 390. Wirkung bestimmter chemischer Verbb. auf Tiere 390. Giftige Wrkg. des Amidoacetals 391. Die Darmwirkung des Opiums und Morphin's 478. Physiologische Wrkg. v. Nickelkohlenoxyd 479. Wirk. u. Umwandlung des Toluols im Orga-

nismus 555. Physiologische Wirkung organischer Nitrite 555. Physiologische Grundlage d. Tuberkulinwrkg. 667. Zus. u. Wirkg. der peptonisierten Milch 668. Körpergewicht d. Tiere 669. Wrkg. d. Allylalkohols 715. Einfl. d. Alkohols auf die Funktionen des gesunden menschl. Magens 763.

Nährwert d. Brotes 391.

VII. Medizinische Chemie.

Vergiftung durch Wurst und Fleisch 69. Blutfleckenkrankheit 69. Spermin 70. Unters. v. 4 Rhinolithen 70. Stickstoffaufnahme u. Ausscheidung bei Nephritis 261. Absonderung des Magensaftes 262. Scheinbare und wirkliche Glykolyse im Blute 262. Einw. d. Chloroforms auf gelöste Fermente 262. Einw. d. Chloroforms auf Protoplasma 262. Ausscheidung von Jod u. Salicylpräparaten in Exsudate 263. Trommer'sche Probe 263. Zus. des normalen menschlichen Pankreassekretes 263. Reduzierende Substanzen im Harn von Kindern 264. Qualitative Zus. des Harns u. der Epidermis bei Psoriasis 264. Der Stoffwechsel bei Phosphorvergiftung 264. Therapeutische Wrkg. d. Diuretins 264. Verhalten d. Hundswutgiftes 265. Einw. d. Chloroforms auf d. alkalische Reaktion d. Körpersäfte 265. Eisenresorption 355. Vergiftung mit Dinitrobenzol 355. Curare diabetes 356. Unwirksamkeit des Curare vom Magen her 356. Bestimmung der Salzsäure im Magen 357. Pseudomucine 357. Dermatotherapeutische Erfolge mit Europhen 487. Ozon in physiologischer u. therapeutischer Beziehung 555. Vollkommener Ersatz für Frauenmilch 556. Toxalbumine im menschlich. Organismus 556. Peptonurie bei Masern 557. Die chemisch wirksamsten Prinzipien der Moorbäder 557. Lymphe 558. Aloe 671. Widerstandsfähigkeit d. tetanischen Giftes gg. d. Fäulnis 716. Immunität durch Alkalisation 716. Analyse gichtischer Tophi 716. Toxicologie d. Kohlenoxyds 716. Tuberkulin 717. Tuberculinum Kochii 717. Funktion d. Milz bei Infektionskrankheiten 718. Stoffwechsel Tuberkulöser unter d. Koch'schen Behandlung 718. Studium d. Milzbrandimpfung 718. Immunität 719. Fischgift 719. Schicksal d. Spaltpilzsporen im tierischen Organismus 719.

VIII. Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Wohnungsdesinfektion v. Berlin 70. Handhabung d. Gewerbehygiene 71. Reinigung d. Abwässer 71. Zuckerfabrikswässer 72. Selbstreinig. d. Flüsse 72. 73. Klärmeth. zur Reinigung d. Sielwassers in Frankf. a. M. 72. Trinkwasserverh. v. Würzburg 73. Ofenheizung 265. Einfl. d. Kohlens. a. Licht u. Leben 266. Verbreitung d. Typhus durch Contagion u. Nutzw. 267. Hygienische Bedeutung d. Waldluft u. d. Waldbodens 268. Zersetzungen in der Kleidung 268. Chem. Merkmal d. Fäulnis 392. Genießbarkeit des Fleisches vergifteter Tiere 392. Eisenhaltiges Grundwasser 393. Analyse eines artesischen Brunnenw. 479. Verbesserung d. Soxhlet'schen Milch-Sterilisierungsapparates 479. Sterilisierte Milch u. Milchschokolade 480. Kindermilchanstalten 480. Ersatzpräparate für Kuhmilch 481. Bei welchem Säuregehalte gewinnt die Kuhmilch beim Aufkochen? 482. Fälle v. Leuchtgasvergiftung 483. Kupfergehalt d. Konserven 484. Quecksilbergehalt der Luft in Spiegelbeleganstalten 484. Typhusbacillen, Cholerabakterien u. Tuberkelbacillen in d. Butter 582. Choleraätiologie 582. Beschaffenheit der Kiel- oder Bilschw. 583. Reinigung u. Sterilisierung v. Trinkwässern 583. Gesundheitszustand d. Münchener Kanalarbeiter 583. Preßkohlen 584. Entwässerung der Stadt Güstrow 584. Einw. v. W. auf Blei 720. Hygiene der Wohnungen 720. Wrkgg. d. Einatmung v. Kohlens. auf den Menschen 720. Hygienische Bedeutung d. Kupfers 721. Wasseraufnahme durch die Kleidung 764. Nutzbarmachung eisenhaltigen Grundw. für d. Wasserversorgung 764. Reinigung d. Abwässer 824. Desinfektion 825.

Unterss. v. Armee-Konserven 73. Untersuchung v. Kaffee 269. Milch-Champ.

269. Milch, eingedickte d. Fabrik Hollandia 269. Nahrungswert d. Bieres 270. Organische Basen im Fleischsaft 270. Neues aus d. Röst-, Darr- u. Trocknungs-Industrie 270. Abfüll-Sterilisator 271. Sterilisierung von Milch 272 Behandlung v. W. u. alkohol. Getränken mit Elektrizität zur Konservierung 272. Wert d. sterilisierten Milch für d. Versorgung grofser Städte 393. Ernährungsfähigkeit d. Milch 393. Oxin, ein neues Fleischpräparat 393. Beschaffenheit des amerikanischen Schweinefettes 394. Neues Verfahren zur Herstellung von Brot 394. Komprimierte Vegetabilien 395. Kaffeesurrogat 395. Analyse von altem Mehl 396. Einflufs von Milch-Präservativen 397. Einflufs der Borsäure auf die peptische Verdauung 397. Veränderungen d. Milch bei Milchfehlern u. Euterentzündungen 482. Tuberkulose Milch 483. Verbessertes Verfahren d. Milchsterilisierung 483. Zuckerhonig 485. Anwesenheit v. Dextrin in d. Milch 507. Bereitung einiger Nährsubstrate 585. Rindfleisch 585. **Färben von Nahrungs- und Genufsmitteln 721.** Milchsterilisierung 722. **Dörr-Gemüse in seiner volkswirtschaftl. Bedeutung 722.** Decortication d. Getreides 764. **Malzkaffee und Kaffeesurrogate 825. Milch 826.** Wurstwaren 827. **Nutzbarmachung von Lupinen, Rofskastanien und Eicheln 825.** Zweckmäfsige Verw. **des minderwertigen Fleisches 870. Buttersepar**ator 870. Darst v. Dauermilch **m. d. App. v. Neuhaus, Gronwald u. Oehlmann 871.**

Fälschungen in den Vereinigten Staaten 272. 587. Fälschungen in England 272. Fälschungen in Rumänien 273. Fälschungen in Frankreich 273. 585. Nachweis der Farbstoffe in Teigwaren 273. Verfälschung d. Zimmtpulvers 485. Verfälschung des Glycerins 574. Fälschungen in Holland 828. 585. 586. Fälsch. d. Vanillins 586. Fälschung d. Safrans 587. Falscher Safran 587. Fälschung d. Santalholzöls 587. Fälschungen in Österreich-Ungarn 827.

IX. Pharmazeutische Chemie.

Eisenpeptonat u. Eisen-Mangan-Peptonat 129. Lsg. d. bernsteinsauren Eisens 129. Ferrum albuminatum 129. Flüssiges Fleischpepton 130. Wismutsalicylat 130. Adeps suillus 131. Beziehungen d. Filixsäuregehaltes zur Wrkg des Extr. Filicis aethereum 131. Petroleumäther 131. Acidum oleïnicum 131. Acetum Scillae 131. Mikrocidin 132. Gelbes u. weifses Wachs 132. Bittermandelw. 132. Oleum Cacao, Olivarum, Stapidis agriae u. Strophantii 132. Phenokoll od. Glykokollparaphenetidin 133. Phenocollum hydrochloricum 133. Verbb. d. Antipyrins mit d. Phenolen 133. Phenacetin-Prüfung 134. Spermin u. Piperazin 134. Lysol 135. Bestandteile von Rhizoma Podophylli 136. Darst. von braunem Schwefellanolin 192. Ozonöl 192. Antinervin 273. Dermatol 274. Morrenin u. Morrenol 274. Morrenol 274. Ferrihypophosphit 274. Eisenpräparate 274. Einw. v. Borax auf Chloralhydrat 274. Basische Zinksulfite und ihre Best. in Verbandstoffen 275. Verbb. d. Naphtols mit Antipyrin 275. Darstellung v. Tinct. ferri formici 275. Neue Drogen 276. Rhizoma Pannae 276. Das Fett u. ein ätherisches Öl d. Sabadillsamen 277. Chinindichlorhydrat 309. Aethylenum bromatum 309. Darstellung von Jodtinktur 309. Lösung v. Chininlactat zu subkutanen Injektionen 309. Aschengehalt der Kamala 310. Opiumprütung 310. Santonin in den Blütenköpfen v. Artemisia herba-alba 311. Heuchera americana 311. Harzgehalt der Jalape 311. Echtes Macassaröl 311. Gymnemasäure 311. 671. Strophantussamen 312. Das Sd. von Ammoniak haltendem Glycerin 485. Antipyrinchininvalerianat 485. Dermatol 487. Jaborandi-Tinktur 485. Das Sd. einer Glycerinammoniakmischung 486. Europhen, ein Jodoformersatz 486. Reindarstellung von Kreosot 486. Gaultheriaöl 486. Eucalyptoresorcin 487. Extraktion v. Parfümen 487. Jodophenin 487. Dermatol 487. Neues Alkaloid d javanischen Cocablätter 488. Lerchenterpentin 488. Die Bananen 488. Strophantussamen 489. Alkaloidgehalt der alkoh. Extrakte v. Brechnufs, Belladonna etc 489. Saponinhalt. Bestandteile d. Samen von Thea assamica 489. Gelatinieren d. Infusum foliorum digitalis 489. Ein antipyretisch wirkendes Chinolinderivat 490. Verfälschung d. Moschus 670. Einige chem. Bestandteile d. Blüten v. Chrysanthemum cinerariaefolium 670. Aconitinum nitricum 671. Äthyl-

salicylsäureäther 671. Verb. v. Campher mit Naphtalin 671. Manaca und seine wirksamen Prinzipien 672. Curarindarstellung 672. Solanum Carolinense 672. Chininum tannicum 672. Filixextr. 673. Denaeyer's Fleischpepton 673. Lysol 765. Phenokoll als Antipyreticum und Antirheumaticum 766. Ggw. v. Mannan im Secale cornutum 766.

X. Agrikulturchemie.

Entwickelung d. landwirtschaftl. Versuchswesens in den Niederlanden 144. Nitrifikation d. organischen N 202.

Beseitigung u. Verwertung d. Fäkalstoffe 44. Superphosphat 144. Düngungsverss. mit Kartoffeln 192. Explosive Düngermischung 490. Exkremente d. Seidenraupe 490. Kohlen- u. Koksaschen als Düngemittel 490. Verfälschung d. Thomasschlacke 491. Entwertung v. Stalldünger durch Auslaugen u. Gärung 491. Wert der tierischen Reste als stickstoffhaltige Dünger 491. Kali- u. Ammonphosphat Düngesalze 673. Düngungs-Verss. m. Reis 674. Monoferriphosphat u. Monoaluminiumphosphat 767.

Geruch der Gartenerde nach einem Sommerregen 45. Nitrifikation 202. 491. Permeabilität des Bodens für W. 203. Durchfeuchtung d. Bodens seitens der atmosphärischen Niederschläge 203. Bildung von Nitriten während der Nitrifikation 491. Bodenatmosphäre 492. Absorption von Kohlenoxyd d. Ackererde 674. Zus. einiger Grundwässer bei Port-Vendres 674. Absorption von Kali und Ammoniak durch die Ackererde 675. Best. d. Humus im Boden 767. Kulturwert der tropischen Lateritböden 767. Beurteilung d. Bodens nach d. Wurzeln d. Gerstenpflanze 767.

Vegetationsverss. m. Beryllerde statt Magnesia bei Weizen 46. Rübenanbauverss. in Portugal 46. Anbau- u. Düngungsvers. mit Sommergerste 192. Beziehungen zwischen der Qualität d. Tabaks u. seiner Zus. 204. Dauer d. Keimung 205. Anw. arsenigsaurer Salze z. Vertilgung v. Insekten 205. Anbau d. Maises mit Zwischenfrucht 240. Aubauverss. mit verschiedenen Kartoffelvarietäten 240. Klassifikation der Saatgersten Nord-Europas 240. Anbau v. Futterpflanzen 288. Unterss. über d. Kartoffel 288. Vernichtung von Peronospora Schachtii durch Kupferverbb. 492. Rübendüngungsverss. d. dänischen Zuckerfabriken 492. Einfluſs des Eisen- u. Kalksulfats auf die Erhaltung des Stickstoffs 492. Zus. einiger Leguminosensamen 674. Stärkegehalt verschiedener Kartoffelsorten 675. Kultur d. Raps 768. Vegetationsvers. mit ungleichzeiliger Gerste 768. Düngung mit Stickstoff in Form v. Salpeter- u. Ammoniakstickstoff 768.

Heringskuchen 46. Getrocknete Rübenschnitzel 46. Der weiſse Senf 47. Einfl. d. Wasserkonsums auf d. Nährstoffverbrauch d. Tiere 47. Abfälle d. Seefischerei 47. Einfl. d. Fütterung auf d. Fettgehalt d. Milch 47. Einfluſs des Dämpfens auf d. Nährwert d. Lupinen 205. Schätzung d. Heusorten auf analytischem Wege 206. Veränderungen d. Futtermittel beim Einsäuern in Mieten 207. Gehalt an Fett u. Trockensubst. der Milch einiger Gebirgsschläge 208. Fütterungsverss. mit Milchkühen 208. Zus. d. frischen Biertreber 208. Süſsfutter aus Buchweizen 209. Wertsch. d. Wiesenheues 288. Wirkung verschiederer Fütterung auf Lämmer 492. Unters. verschiedener Möhrensorten 492. Chemische Studie an Poa pratensis 493. Entbittern d. Lupinen 769.

Einfl. d. Beschaffenheit d. Wollbestandes auf d. Gesamtstoffwechsel des Schafes 206. Fütterungsverss. 207. Konservierung der Grünfutterpflanzen 336. Einfluſs der Fütterung mit Baumwollsamenmehl auf die Zus. der Butter 493.

XI. Mineralogische und geologische Chemie.

Mineralogische Chemie.

Allgemeines.

Krystallographie.

Wrkg. geringer Beimengungen auf d. Krystallisation 74. Best. d. optischen Elemente d. Krystalle 137. Projektion auf eine andere als die normale Ebene 336. Reflexionsgoniometer 368. Neues Schema d. Zonenrechnung 368. Linearprojektion in algebraischer Behandlung 368. Isomorphismus 558. Künstliche Darstellung des Datholiths 560.

Spezielle Mineralogie.

Serpentine aus den östlichen Centralalpen 74. Künstl. Periklas 75. Mineralsynthetische Verss. 75. Vesuvian 76. 357. 829. Phosphate v. d. Black Hills 76. Columbit 76 Polykras 77. Nesquehonit 78. Mineralogische Notizen 78. Vork. v. Steinsalzkrystallen in Oktaedern u. Pyramidenwürfeln im Stafsfurter Salzlager 137. Erzlagerstatten v. Leogang 138. Serpentin von Brewster 138. Plumboferrit 140. Thomsonit 140. Die Tschermak'sche Feldspattheorie 141. Gestreifte Magnetitkrystalle 141. Alaunstein und Diaspor 142. Diasporkrystalle 143. Seelandit 358. Ätzfiguren am Sylvin 358. Falkenhaynit 358. Der Baryt des Hüttenberger Erzberges 358. Krystallform d Keramohalits 359. Keramohalit 359. Chloritanalysen 360. Entstehung u. Zus. der basichen Salze 360. Kalkspat von Rothenzechau 360. Mineralien aus den niederschlesischen Erzrevieren 360. Saure Erde aus Persien 361. Mikrochemische Unters. von Mineralien 361. Mineralien in hohlen Sphaerolithen 397. Gmelinit 397. Nickelhaltige Kupfer- u. Magnetkies-Lagerstätten v. Sudbury 400. Bauxit-Vorkommen in Frankreich 560. Newtonit u. Rectorit 561. Astrophyllit und Tscheffkinit 561. Eigenschaft des Diamanten 562. Bildg. v. Graphit bei der Kontaktmetamorphose 562. Bernardinit 562. Über Brookit aus Tyrol 563. Zus. eines Sandes aus dem Bai von Assab 563. Goldhaltiger Quellabsatz 563. Calcitkrystalle aus Vorarlberg 676. Mikroklinstruktur 676. Dimorphismus d. Magnesia 676. Breithauptit 676. Sigterit 676. Gold u. Silber in niederschlesisch. Erzen 677. Titanit 677. Chem. Nat. d. Turmaline 677. Künstl. Darst. eines glimmerführenden Trachyts 678. Helvin 828. Mineralogie Rufslands 828. Dritter Nephritfund in Steiermark 828. Verwachsung von Andalusit u. Sillimanit 829. Pyrosmalit 829. Idokras 829. Pseudomorphose v. Limonit nach Phyrit 830. Zinnhaltiges Magneteisen 830. Pseudobrookit 830. Castanit 830. Kubischer Pyrop u. mikroskopische Diamanten aus Brasilien 871. Bleiniere nach Bournonit von Litica in Bosnien 871. Analyse eines Kieselsandes vom Monte Soratte 871. Erzvorkommen von Rudnik 873. Nephrit u. Jadeït 873. Diamantfelder v. Jagersfontein 873. Zus. u. Konst. d. Turmalins 874. Mineralien in d. nördl. Gebieten v. Neu-Süd-Wales 874. Studien z. vesuvischen Mineralogie 875. Mineralogie v. Maryland 875. Analysen verschiedener Mineralien 875. Diopsid v. Borne de Brous 875. Cerussit v. Sardinien 875. Quarz v. Val Malenco 875. Obsidian-Klippe 876. Salzsublimationen vom Vesuv 877. Graphit 877. Chromeisenerz 877.

Geologische Chemie.

Entstehung d. Erdöls 363. Chemische Natur des Grundgebirges 363.

Gesteine.

Altenberg-Zinnwald 79. Mitteilungen aus d. ungarischen geologischen Anstalt 79. Geolog. Aufnahme im Gebiete d. Spezialkartenblattes Murau 82. Neue Eruption d. Kilauea 143. Türkis im südwestlichen Teile von Neumexiko 143. Ganggranite v. Grofssachsen 210. Granitit v. Durbach 211. Archäische Eruptivgesteine aus d. südwestlichen Finnland 212. Meeresgrundablagerungen 213. Angeschwemmte Bimsgesteine u Schlacken 214. Olivinfels, Amphibolit u. Biotitgneifs v. Habendorf in Schlesien 364. Vorkommen von Chlorammonium in Safsfurter Salzen 365. Chlorammonium in Stafsfurter Rohsalzen 365. Finnländische Rapakiwigesteine 563. Das Grundgebirge des Spessart 565. Die Thermen v. Bormio 566. Eruptionen d. West.-Rock 566. Erratischer Protogin des Montblanc 568. Erzgang d. Grube Sagra Familia 678. Basalte aus d. Gegend v. Cassel 679. Der zentrale Gneifs von Veltlin 679. Eruptivgebiet des S. Christobal 681. Neues Cordieritgestein 681. Nephelindolerit 682. Gestein der Mondhalde im Kaiserstuhl 830. Nephelinbasalt 830. Kontaktmetamorphische Gesteine d. westlichen Lausitz 831. Gesteine aus Ostafrika 831. Turmalingneifs 877. Das krystalline Grundgebirge der Insel Bornholm 877. Eruption d. Bandai-San 878. Ausbruch des Bandai-San im Juli 1888 878. Vulkanische Bala-Gesteinsgruppe in Caernarvonshire 878. Variolite des Mt. Genèvre 879. Gesteine und Mineralien aus Westindien 879. Olonezer Diabasformation 879. Das krystalline Massiv des Mt. Pilat 880. Die silurischen Diabaseruptionen von Menez-Hom. 880. Eruptivgesteine Algeriens 881.

Anthracide.

Bildg. von Erdöl u. Erdwachs 82. Entstehung d. Erdöles 83. Konstitution d. Sauerstoffverbb. im Erdöl 153. Bildung saurer Verbb. im Erdöl 420. Asphalt v. Utah u. Colorado 568. Entstehung d. Erdöles 769.

Wässer.

Rosatiaquelle zu Kistreinitz 83. Unters. d. Mineralwässer 216. Mineralwasser v.

Costalta 365. Wässer von Rennes les Bains 569. Neue Stahlquelle in Bad Griesbach 569. Mineralwässer von Sclafani 570. Chemische Unters. im östlich. Mittelmeer 570. Mineralw. vom Gaisberg bei Salzburg 682. Analyse der Friedrichsquelle v. Zeidelweid bei Sandau 881. Geologische Beurteilung der Trinkwässer von Wrschowitz bei Prag 882.

Meteorite.

Neue Meteoriten 216. Kamacit, Taenit u. Plessit 570. Meteoreisen-Studien 571. 882.

XII. Analytische Chemie.

Allgemeines.

Schnelle Methode der Gewichtsanalyse 83. Mikrochemische Analyse 277. 498. Kapillaranalyse 493. Einführung d. wahren od. Beibehaltung d. Mohr'schen Liters in d. Mafsanalyse 884.

Reagenzien und Apparate.

Reagenspapier zum Nachw. von Metallen 186. Indikator 186. Analytische Anw. von Barium- u. Wasserstoffsuperoxyd 494. Neuer Indikator für alkalimetrische Best. 587.

Durchflufsröhre für ununterbrochene Polarisation 85. Laktokrit 186. Vorrichtung zum Abwägen v. Ölen 186. Universalapp. zur Analyse d. Industriegase 189. Die zweckmäfsigste Form d. Gasvolumeters 494. Apparat zur Fettbestimmung in der Milch 495. Vorrichtung zum Abwägen von Ölen 495. Chromönoskop 587. Lufthaltige Milch 588. Optische Best. d. Albuminmenge im Harn 723. Verw. d Zentrifuge bei analytisch. u. mikroskopischen Arbeiten 770. Aräosaccharimeter 770. Neue Bürette 772. Auswaschen leicht oxydierbarer Niederschläge 773. Automatischer Saturationgasuntersuchungsapp. 885. Rauchgasuntersuchungsapp. 886.

Elementaranalyse.

Anw. v. Quecksilberoxyd in d. Elementaranalyse 723.

Gasanalyse.

Messung v. Gasen 216. Gasvolumetrische Analyse 216. 497. Erwiderung an Hrn. A. Baumann 217. Baumann's neue gasvolumetrische Methoden 496. Gasometrische Best. v. Sauerstoff 496. Zus. der atmosphärischen Luft 588.

Wasseranalyse.

Neues Verfahren zum Nachw. d. Mikroben in d. Wässern 217. Ammoniakprozefs in d. Wasseranalyse 497.

Elektrolyse.

Elektrolytische Best. des Pd 85. Zers. v. Chromeisenstein 497. Elektrolytische Trennungen 497. Elektrolytische Best. v. Metallen 773.

Mafsanalyse.

Hollundersaft als Indikator in der Mafsanalyse 497.

Mikroskopische Analyse.

Reinigung gebrauchter Objektträger und Deckgläschen 589. Neue mikrochem. Reaktion d. eosinophilen Zellen 856.

Analyse anorgan. Verbindungen.

Metalloïde.

Best. d. wirksamen Sauerstoffs in Superoxyden 216. Anw. d. m-Phenylendiamins zum Nachw. v. aktivem Sauerstoff 218. Best. d. organ. Stoffe d. Luft 887.

Best. v. Schwefel im Eisen 218. Bestimmung d. Schwefels 277. Rk. auf Schwefelwasserstoff 498. Schwefelbestimmung in Kohlen nach Eschka'scher Methode 498. Eisenbestimmung in Solutio Ferri albuminata 503. Best. des S in organ. Substanzen 776. Nachw. v. schwefliger Säure 887.

Best. d. löslichen Chloride, Bromide und Jodide 85 App. zur Best. d. freien Salzs. im Magensafte 219. Apparat zur quantitativen Best. der freien Salzsäure im Magen 498. Nachweis freier Salzs. im Magen 498. Best. d. Chlorate 723.

Verw. d. Jods. u. Broms. in d. quantitativen Analyse 219. Jodprüfung 499. 889. Best. d. Kaliumjodats im Kaliumjodid 723.

Bestimmung von Brom und Jod neben Chlor 499.

Bestimmung d. Stickstoffs nach Kjeldahl in Nitraten 278. Bestimmung v. Nitraten in Trinkwässern 278. Die Methode von Persoz bei der Analyse der Nitrate und des Natrons des Handels 499. Best. d. Nitrate im Wasser 499. 889. Best. d. Salpeterstickstoffs 499. Best. d. Nitrate 86. 499.

Best. der in W. löslichen Phosphors. in d. Superphosphaten 220. Extraktionsverfahren bei Superphosphaten 724.
Direkte Best. des Arseniks in Mineralien, Metallen etc. 221. Nachw. d. Arsens 724. Arsenprobe d. Arzneibuches für d. deutsche Reich 725. Genauigkeit verschiedener Reaktionen auf Arsenik 725. Zerlegung geringer Mengen von Arsenwasserstoff durch d. Induktionsfunkenstrom 776.
Fällung v. Sb aus Lsgg. 221. Scheidung u. Bestimmung d. Antimons 500. Best. v. Antimon 726.
Best. d. Kohlens. in d. Luft 221. Kohlensäurebest. 222. Abgeänderte Form der Wiborgh'schen App. zur Kohlenstoffbest. 223. Kohlenstoffbestimmung in Stahl u. Eisen 278. Kohlenstoffbestimmung in Eisen u. Stahl 500. Bemerkungen über Kohlenstoff im Stahl 500. Bestimmung des Kohlenstoffs in Eisen u. Stahl, sowie der Kohlensäure in wss. Lsgg. 501. Bestimm. v. Kohlenst. im Stahl 589. App. z. Ermittelung d. Kohlensäuregehaltes d. Zimmerluft 726.
Best. d. Kiesels. b. Ggw. v. Eisen 86.
Bestimmung v. Borsäure 502. 503.

Metalle.

Best. d. Wasserstoffsuperoxydes 727.
Best. kleiner Mengen v. Alkali 278.
Best. d. Kalkes in Phosphaten 224.
Thonerdebestimmung 589.
Trennung u. Best. v. Ni u. Co 224.
Trennung v. Cr_2O_3, Fe_2O_3 u. Al_2O_3 727.
Quantitative Trennung v. Eisen, Aluminium u. Chrom 776. Best. d. Fe_2O_3 u. Al_2O_3 in Phosphaten 86. Maßanalytische Best. des Fe 224. Analyse von Eisen 727.
Volumetrische Best. des Mangans 225. Manganammoniumferrocyanür 225. Best. v. Mangan in Eisen u. Stahl 281.
Nachw. u. Trennung d. Platinmetalle 225.
Trennung d. Quecksilbersulfids v. d. Sulfiden d. Arsen- und Kupfergruppe 227. Elektrolytische Best. d. Kupfers in Gemüsekonserven 728.
Prüfung v. Wismutsubnitrat 589.
Best. d. Wolframs in reichen Legierungen u. im Stahl 728.
Einw. von Wasserstoffsuperoxyd auf die Oxyde von Mo, Wo u. Va 508.

Analyse organischer Verbindungen.

Allgemeines.

Neue Methoden d. quantitativen Analyse III. 226.

Reagenzien.

Leimgelatine als Reagens zum Nachw. tryptischer Enzyme 87. Unterscheidung des natürl. Wintergrünöls v. dem synthetischen 504. Neues Reagens auf Albumin 590.

Reaktionen gewisser Stoffe.

Reaktionen des Olivenöls 87. Anw. des Ammoniumselenits z. Unterscheidung d. Alkaloide 228. Farbenreaktionen der Zuckerarten mit Phenolen 228. Reakt. gewisser Öle mit manganigsauren Salzen 504. Reakt. auf Cocain 590. Reakt. d. Xylose und Arabinose 729. Farbenreaktionen d. Kohlehydrate 729.

Prüfung auf Reinheit.

Prüfung alkoholischer Fll. auf sekundäre Bestandteile 88. Prüfung d. Guajakols u. d. Benzosols 228. Prüfung d. Guajakols 229. Prüfung des Santonins 505. Prüfung ätherischer Öle 590. 729. 777. Milchprüfung 777. Prüfung v. Ölen 889.
Chinesischer Thee 505. Fettfreies Papier zu Milchanalysen 506. Untersuchung d. Honigs 506. Absorption von Jod durch Schweineschmalz nach Hübl 506.

Nachweis bestimmter Substanzen.

Unters. d. Harns auf Zucker 90. Nachw. v. Saccharin 91. Nachw. v. Thranen in Pflanzenölen 229. Nachw. v. Weinsäure in Citronensäure 507. Reagens auf Aceton 507. Prüfung d. Terpentinöls 508. Cyanmethämoglobin u. Nachw. d. Blaus. 591. Nachw. u. Bestimmung d. Eiweißsubstanzen im Harn 591. Erkennung d. Salicyls. 777. Nachweis v. Fermenten und Giften im Blute 890. Nachweis d. türkischen Geranium-Ess. im Rosenöl 891.

Quantitative Bestimmungen.

Sieden einer Glycerinammoniakfl. 91. 233. Prüfung d. Glycerins 91. Analyse der Branntweine 92. Best. der Harns. im Harn 92. Absorption v. Brom d. Fette 92. Nachw. d. Peptons u. quantitative Eiweißbest. 92. Best. v. Maltose, Dextrose u. Dextrin in Würze u. Bier 92. Best. d. Glycerins in Fetten 92. Sättigungszahlen für die flüchtigen Fettsäuren der niederländischen Buttersorten 229. Beobachtungsbefunde mit dem Oleorefraktometer 230. Butteruntersuchung 230. Harnstoffbestimmungsmethode 230. Röse's Verfahren z. Best. d. Alkohols 231. Drehungsvermögen der Lävulose u. d. Invertzuckers 231. Best. d Zuckerarten m. Kupferkaliumcarbonatlsg. 231. Best. d. Glycerins in der Seife 232. Fettbest. nach Soxhlet 232. Opt. Best. d. Morphins 233. Entfärb.

von Rotweinen für die polarimetrischen Unterss. u. für die Fehling-Soxhlet'sche Zuckerbest. 234. Nachw. v. Jodsalzen in dem Harne 284. Unters. d. Butter u. d. Fette 285. Die Methode v. Babcock zur Bestimmung des Fettes in d. Milch 281. Best. v. Maltose, Dextrose u. Dextrin in Bierwürze 281. Best. d. Gerbstoffs im Weine 282. Löwenthal's Methode z. Tanninbestimmung 282. Milchanalyse 507. Bestimmung des Chlornatriums im Weine 508. Glycerinbestimmung nach Benedict u. Zsigmondy 508. Modifikation des Reichert'schen Destillationsprozesses 509. Milchfettbest. mittels des Demichel'schen Apparates 509. Annalyse des Zuckers und Tannins im Wein 509. Die Hübl'sche Jodadditionsmethode 591. Bestimmung d. Phenols 594. Prüfung des Olivenöls auf Reinheit 594. Optische Analyse v. Butterfett 594. Kolorimetrische Methode z. Best. v. Gerbsäuren 594. Bestimmung des Caffeïns 595. Best. d. Gerbstoffs im Weine m. Bleiacetotartrat 595. Best. d. Invertzuckers in Melassen 729. Best. d. Raffinose 730. Zuckerbest. d. Inversion mit Oxals. 730. Analyse v. Zucker Sirup u. Melasse 731. Fettbest. d. Milch mittels d. Gerber'schen Lactobutyrometers 731. Die Extraktivstoffe d. Milch 731. Berechnung der Saccharose neben Raffinose 731. Prüfung d. Butter mittels d. Oleorefraktometers 732. Stärkebest. in Cerealien 732. Analyse d. Magensaftes 733. Best. d. Peptone im Magensaft 733. Santonin 733. Analyse v. Spirituosen 734. Best. der Saccharose 778. Nachw. v. Cochenillepräparaten in gefärbten Würsten 778. Best. v. Citronens. im Wein 778. Canaigrewurzel 778. Beurteilung d. Milch 891. Best. d. Gesamtalkaloide 892. Best. von Furfurol u. d. Pentose 892.

Technische Analyse.

Best. d. Wassergehaltes d. Kartoffelstärke 94. Best. d. Säure im Weine 94. Nachw. d. Verunreinigungen des Alkohols nach d. Methode v. Röse 94. Wertbest. des Aluminiums u. seiner Legierungen 282. 599. Gelbes Quecksilberoxyd bei der Analyse d. Weine 283. Analyse d. Bienenwachses 284. Optische Unterss. von Butterfett 284. Analyse d. Leuchtgases 285. Best. d. Terpentins in Farben und Firnissen 286. Analyse d. Produkte d. unvollkommenen Verbrennung 286. Bestimmung der Qualität d. Pfefferminzöles 595. Desinfektionswert d. Carbolpulvers 595. Best. des Rohrzuckers in Seife 596. Best. v. Fett in Oleïn (Türkischrotöl) 596. Fettbest. in Vaseline 597. Bitartratanalyse f. Weinhefe 597. Analyse d. Melasseschlempekohle 598. Die besten Methoden zur Unters. der Nahrungsmittel 94. 280. 282. 598. Prüfung der Milch auf elektrischem Wege 599. Unsicherheit d. Stallprobe 599. Schuhwichsanalyse 599. Farbenreaktionen d. porösen Thonwaren 601. Methoden d. Malzuntersuchung 601. Best. d. anorganischen Bestandt. in Rohrzucker-Prodd. 601. Unters. v. Olivenöl auf Erdnußöl 601. Nachw. v. Roggenmehl im Weizenmehl 602. App. z. schnellen Best. des Kohlensäuregehaltes in Rauchgasen 608. Best. d. Fettgehaltes v. saurer Milch 731. Best. v. Harz in seinen Mischungen m. Fetten. 784. Prüfung von Leinölfirnis 785. Unters. v. Schweinefett 779. Beurteilung gemahlenen Pfeffers 779. Analyse d. Campêcheholzextraktes 893. Technische Analyse des Gambir 893. Echtheit d. fetten Öle 894. Prüfung d. Wertbest. v. Nelkenöl 894.

Safranfälschung 286. Nachweis d. Pferdefettes im Schweineschmalz 287. Formeln zur Beurteilung von Milchfälschung 608.

XIII. Technische Chemie.

Allgemeines.

Behandlung v. hartem Wasser 812. Zus. des W. 604. Ablagerung aus einem Kondenswasserleitungsrohr 779.

Metalloide.

Gewinnung v. Sauerstoff aus atmosphär. Luft 95*. 192*. Darst. v. Sauerstoffgas 367*. Darst. v. Sauerstoff 446*.

Darst. v. Nordhäuser Schwefels. auf elektrischem Wege 483.

Darst. von Chlor 368*.

Ammoniak-Soda-Prozeſs 812.

Darst. von Phosphor 236. Mineralphosphate 368*.

Antimongewinnung in Portugal 190.

Darst. v. Borax 95*.

Alkalien, Glas, Salze etc.

Darst. v. Kali u. Natron 399*.

Goldiger Schimmer auf Hohlglas 313. Darst. eines feuerf. Beleges auf Glaspl. 446*.

Das Mattätzen v. Glas 489.

Benutzung d. Steinzeugs zu chem. Apparaten 237. Die Thone v. Briesen, Johnsdorf 314. 439. Seladonporzellan 605. Japanisches Porzellan u. dessen Dekoration 895.
Reinigung des bei d. Darst. v. Kaliumcarbonat gewonnenen Kaliummagnesiumcarbonats 192*.
Behandlung v. Chlorammonium mit Leblanc-Soda-Rückständen 95*. Sodafabrikation im Jahre 1890 191. Neues Verfahren z. Darst. v. Sodakrystallen 237.
Darst. von Natriumdicarbonat und Schwefelwasserstoff 367*.
Darst. v Cyaniden u. Ferrocyankalium 399*.
Darst. v. Magnesiumoxychlorid 399*. Darstellung von wasserfreiem Magnesiumoxychlorid u. Magnesiumchlorid 240*.

Metallurgie.

Darst. v. Chromaten 240*. Verwertung geringhaltiger Manganerze 287*.
Methode zur Schlackenanalyse 493.
Reinigen u. Ausglühen v. Eisen u. Stahl 399*.
Gewinnung von Teer u. Ammoniak aus Hochofengasen 446*. Die im Handel vorkommenden Eisensorten und deren Klassifizierung 901.
Hochofen- oder Koksofenöle 688*. Schwefelabscheidungsverfahren 896.
Der basische Martinofen m. Magnesiaausfütterung 315. Bereitung v. Stahl 287*.
Schwefel im Bessemerstahl 779.
Anw. d. Aluminiums 237. Darst. v. Thonerde-Kohle 238. Fabrikation und industrieller Wert des Al 238. Aluminium 316. Darst. von Aluminium auf elektr. Wege 447*. Darst. v. Aluminium 688*. Darst. v. Aluminium d. Zink 688*. Verwendbarkeit d. Aluminiums für einige Gebrauchsgegenstände 780. Elektrolytische Gewinnung d. Aluminiums 901.
Elektrolytische Gewinnung v. metallischem Zink 688*. Elektrolyse d. Zinksalze 901.
Sulfatisierende Röstung v. eisen-, mangan- u. magnesiahaltiger armer Kupfererze 902.
Entzinnen von Weifsblechabfällen 447*.
Amalgamieren v. Gold 399*.
Galvanische Bronzierung v. Eisen u. Stahl 682. Vernickeln u. Darst. v. Gegenst. u. Abdrücken aus Nickel 735*. Darst. leitender Überzüge auf Nichtleiter für galvanoplastische Zwecke 735*.
Herstellung einer Patina a. Metallen 447*.

Cemente, Kitte, Baumaterialien.

Darst. v. Cement 367*. Wrkg. d. Magnesia in Portland-Cementen 780. Färbung v. Gipsgüssen 896. Sandsteinanalysen 902.

Zuckerfabrikation.

Bekämpfung d. Kalksalze in d. Säften d. Rübenzuckerfabrikation 238. Umsetzung v. Kalksalzen mit Soda 239. Diffusionsverss. 239. Wert und Analysen gefror. Rüben 316. Vermeidung der Kalksalze u. gleichm. Zus. der Sirupe u. Füllmassen durch das Natron-Baryt-Verfahren 317. Reinigung v. Zuckerlsgg. d. H_2O_2 317. Fabrikation von Reisstärke 317. Anw. d. Fluorverbb. z. Verhinderung d. Invertzuckerbildg. 683. Ursache des Rückgangs der Alkalität u. Entfärbung geschwefelter Säfte während der Verdampfung 683. Darst. v. Invertzucker 736*.

Produkte der Gärung.

Branntwein.

Der schwefligsaure Kalk 318. Der Rum und seine Fälschungen 318. Methylierter Spiritus 318. Antiseptische Wrkg. d. sauren, schwefligsauren Kalkes 319. Zus. d. im Handel vorkommenden Branntweine 319. Chemie d. Whisky 319. Anwendung des schwefligsauren Kalks und Flufss. 440. Anw. d. Fluss. u. d. schwefligsauren Kalkes 605. Kognak 605. Bemerkungen zum Hefelüftungsverfahren 683. Schnelle Reinigung der Alkohole durch Elektrizität 897.

Wein.

Einflufs der Konzentration u. Temperatur des Mostes auf die Gärung 320. Ermittelung v. gezuckerten Weinen in natürl. Weifsweinen 320. Gärung des Mostes 320. Gipsen d. Weine 321. Charakteristik d. Feigenweines 322. Verh. von Strontiumtartrat zu gegipsten Weinen 322. Extraktion der Farbstoffe aus natürlichen Weinen 440. Zustand der Schwefelsäure in gegipsten Weinen 605. Nitrobenzol als insektentötendes Mittel 606. Aschengehalt des Rebstockes 606. Unters. des Kupfersulfats des Handels 606. Analyse südländischer, speziell portugiesischer Weine 607. Gipsen d. Weines 607. Absorption von Traubenzucker durch Tierkohle bei Weinen 607. Widerstandsfähigkeit d. jungen Reben d. Weinstocks gg. Wirkung verschiedener Insekten tötender Mischungen 684. Darst. v. Malzwein 736*. Weinhefe 780. Saft u. Wein von Orangen 897.

Bier.

Mischung zum Auspichen von Fässern 95*. Ein neues Enzym: Die Glukase 323. Rolle d. Kohlens. im Biere 323. Gehalt an Maltodextrinen in d. Würzen 324. Die stickstoffhaltigen Bestandteile der Gerste u. d. Malzes 325. Isomaltose im Bier und in der Würze 608. Die Säuren

im Biere 608. Cholin als Bestandteil d. Bieres 781.

Organische Präparate.

Reindarstellung von Guajakol u. Kreosol 144*. Darstellung v. Naphtylendiaminmonosulfosäure 399*. Darst. v. Phenoläther u. Oxydiphenyl 400*. Darst von Alizarinmonosulfos. 447*. Darst. v. Alizarindisulfos 447*. Darst. von Nitro-β-naphtylamin-α-sulfosäure 448*. Darst. von Phenoldicarbonsäureestern 448*. Darst. von amidobenzylierten Basen 448*. Darst. von Isobutylphenol-, bez. Kresoljodiden 448*. Trennung von o- und p-Toluolsulfosäure 510*. Darst. von Methyl- und Äthylphenacetin 510*. Darst. von zwei Nitro-β-naphtylaminen 511*.

Färberei.

Beizmittel.

Beschaffung von Catechin 440. Wrkg. d. Lichtes auf Farben 684.

Bleichen.

Bleichen der Baumwolle mit H_2O_2 685. Reinigung, Bleichen u. Desinfektion der Schwämme 781.

Färben.

Ätzen von Azorot auf Küpenblau 287*. Farbenbindemittel 447*. Verwendung d. Argentins im Zeugdruck 574. Färben v. Textilstoffen in d. Hyposulfit-Indigoküpe 736*. Färben u. Drucken mit Anilinschwarz 736*.

Teerfarbstoffe.

Darst. von Phenylhydrazinderivv. 48*. Darst. v. Benzenyl-β-amidothionaphtol 288*. Darst. roter Farbstoffe aus der Gruppe d Bernsteinsäurerhodamins 288*. Darst. v. Disazofarbstoffen a. Disazoverbb. u. Amidonaphtolsulfos. 288*. Darst. eines wasserlöslichen naphtalinhaltigen Indulins 288. Darst. v. Azofarben 328. Azofarben auf Baumwolle 329. Darst. sekundärer Disazofarbstoffe für Druck aus Amido-p-oxybenzoës. 334*. Färben von Anilinschwarz 335*. Darst. v. Anthranils. 335*. Darst. roter basischer Farbstoffe aus Fluoresceïn 335*. Darst. von Diamidodiphenylmethanbasen 335*. Naphtolsultondisulfos. 835*. Xylidin 336*. Darst. eines roten Farbstoffes aus Fluoresceïn 336*. Darst. einer Disulfos. d. α-Oxynaphtoës. 366*. Darst. v. Tumenolsäure u. -sulfon 336*. Darst. blauer Azofarbstoffe 366*. Darst. eines wasserlöslichen blauen Farbstoffes aus Gallocyanin 336*. 575*. Darst. gemischter Disazofarbstoffe aus Benzidin, bezw. Tolidin u. o-Oxy-p-toluyls. 336*. Darst. v. Azofarbstoffen aus dem in Alkohol leicht löslichen Thiometaxylidin 366*. Darst. eines gelben Farbstoffes aus d. Diazoverb. d. Dehydrothio-p-toluidinsulfos. 366*. Darst. einer Mono- u. einer Disulfos. des α-Naphtylamins 366*. Darst. von Disazofarbstoffen d. Azoxyanilins 366*. Darst. von Farbstoffen aus Neublau 367*. Darst. eines gelbroten Farbstoffes aus d. Naphtalinfarbstoff d. Patentes 45370 367*. Darst. eines neuen Hydroxychinons 398*. Darst. v. Farbstoffen 398*. Fortschritte in der Fabrikation der Farbstoffe 1890 400°. Darst. von Dioxynaphtalinmonosulfosäure 447*. Darst. von Azofarbstoffen 447*. Einführung von Säureradikalen in aromatische Amine 447*. Darst. einer neuen Naphtosultonsulfosäure 510*. Darst. neuer Farbstoffe 511*. Darst. grüner Azinfarbstoffe 511*. Darst. blauer Azofarbstoffe 511*. Darst. roter basischer Farbstoffe aus Benzil u. Nitrobenzilen 511*. Darst. violetter u. blauer Azofarbstoffe 511*. Darst. eines wasserlöslichen blauen Farbstoffs der Indulinreihe 511*. Darst. von Farbstoffen 512*. Darst. wasserlöslicher indulinartiger Farbstoffe 512*. Darst. gemischter Azofarbstoffe 512*. Azofarbstoffe aus Diazoverbb. u. Amidonaphtolsulfosäure 512*. Darst. von Diazofarbstoffen aus p-Diamidodiphenylenketoxim 575*. Darstell. blauer Farbstoffe, welche Baumwolle direkt färben 575*. Darst. eines braunen Diazofarbst. aus p-Amidoacetanilid u. m Phenylendiamin 575*. Darst grüner bis blauer Azofarbstoffe aus Triphenylmethan 575*. Darst. von Azofarbstoffen aus Naphtosulfamidsulfosäure 576*. Darst. violetter u. blauer Farbstoffe aus Gallocyanin 576*. Essaïn 781. Bericht über die Note Schäfers: Über d. Essaïn 782. Kondensation von Meldola's Blau mit Aminen d. Benzol- u. Methanreihe 782. Darst. v. 2-3-Dioxynaphtalin 784*. Darst. v. neuen Azofarbstoffen 784*. Darst blauer Farbstoffe aus Prune u. Gallaminblau 784*. Darst. eines blauen substantiven Baumwollfarbstoffes aus o-Dianisidin und α-Naphtolmonosulfos. 832*. Darst. grauer Farbstoffe aus salzsaurem Nitrosodialkylanilin mit 1-5-Dioxynaphtalin 832*. Darst. v. Azofarbstoffen aus Amidobenzenylphenylamidomercaptan 832*. Darst. wasserlöslicher blauer Farbstoffe aus phenylierten Rosanilinen 855*. Darst. v-Acetondioxalsäureäther 855*. Darst. v. Disazofarb. stoffen aus Amidonaphtolsulfos. 856*. Darst. v. Naphtolsulfamidsulfoss. 856*. Darst. v. Azofarbstoffen aus Naphtolsulf. amidsulfos. 856*. Darst. blauer bis grünblauer Azofarbstoffe aus Tetrazodiphenyl

872*. Darst. blauer Farbstoffe aus symmetrischer m-Dioxybenzoës. 872*. Darst. einer α-Naphtolmonosulfos. 872*. Darst. v. Azofarbstoffen aus einer neuen Naphtoltrisulfos. 888*. Darst. von Diphenyldiamidodiphenylmethan 888*. Darst. von beizenfärbenden Hydrazinfarbstoffen aus Dioxyweins. 888*. Darst. von Verbb., welche die Atomgruppe CS enthalten 888*. Darst. v. α-Nitro-α-naphtylamin 904*. Darst. v. Disazofarbstoffen d. Azoxyanilins u. seiner Homologen 904*. Darst. v. Auramin 904. Darst. Tetramethyldiamidothiobenzhydrol 904*. Darst. v. Sulfosa. eines roten basischen Naphtalinfarbstoffes 904*. Darst. echter Azofarbstoffe für Färberei u. Druck aus Amidocarbonss. 919*. Darst. v. alkyliertem Oxydiamidotriphenyl 920*. Darst. von Farbstoffen aus d. Indigoreihe 920*. Darst. v. sekundären Disazo- und Tetrazofarbstoffen 936*. Darst. aromatischer Nitro- u. Amidoketone 952*. Darst. safraninartiger Farbstoffe 952*.

Pflanzen- und Tierfarbstoffe.

Indigogrün 380. Natürl. gelbe Farbstoffe und deren Mutterpflanzen 380. Blauholzpräparat 441.

Anstrichfarben und Lacke.

Schnellgold 381. Darst. von Bleiweifs 576*. Darst. von neutralen trocknenden Anstrichfarben 608*.

Tinte.

Verbesserte Tinte 400*.

Photographie.

Geschichte d. Eikonogens 381. Erhöhung d. Lichtempfindlichkeit d. Asphaltes 685.

Brennmaterialien.

Energie u. Ausnutzbarkeit fester, flüssiger u. gasförmiger Brennmaterialien 381.

Kohlen.

Freiwillige Entzündung der Kohlen 397. Verbrennungswärme d. Steinkohle 398.

Kohlenprodukte.

Behandlung flüss. Kohlenwasserstoffe 460*. Verwendg. v. Dorsetshire-Schiefer 574.

Gasfabrikation.

Abscheidung von Wasserstoff u. leichten Kohlenwasserstoffen aus Wassergas 94*. Cherosen-shale, ein australischer Leuchtschiefer 382. Destruktive Destillation 382. Darstellung von Leuchtgas 400*.

Heizung.

Zus. d. Rauches 333. Vergleichende Kochverss. mit Steinkohlen- u. Wassergas 334. Fabrikation v. Gas 398*.

Beleuchtung.

Herstellung u. Verwendung von Sauerstoff für Beleuchtungszwecke 441. Auer'sches Gasglühlicht 441.

Zünd- und Sprengstoffe.

Beobachtungen am Dynamit 686. Explosive Eigenschaften d. Trinitrotoluols 898.

Fette und Seifen.

Entfettung od. Entölung fett-, bezw. ölhaltiger Stoffe 48*. Darst. v. höheren Fettss. aus Wollfett 95*. Darst. v. geruchlosem Wollfett 95*. Destillation von Ölen und anderen zähen Fll. 398*. Acidität verschiedener Fett- u. Schmierstoffe 442.

Fälschung u. Prüfung d. Bienenwachses 442. Elektrotechnisches Bleichverfahren für Wachs 574. Darstellung eines verseifbaren hellfarbigen Produktes aus dunkelbraunem Wollfett 608*. Bleichversuche an tierischen Fetten 686. Glycerin 899.

Rostschutztechnik 899.

Einflufs des Abkühlens von Ölen auf ihren Flüssigkeitsgrad 574. Verfälschung v. Wagenschmiere 687. Mineralschmieröle 900.

Faserstoffe.

Konservierung v. Holz 443. Verfahren zu dauernder Erhaltung der Geschmeidigk. frischer Pflanzenteile 640*. Animalische Leimung d. Papiers 443.

Harze und ätherische Öle.

Darst. eines säurebeständigen Firnisses 96*. Behandlung v. Harzen behufs Darst. von Lacken 96*. Gewichtsveränderung der fetten Öle an der Luft 444. Chutáima-Harz 687. Künstlicher Asphalt 687.

Leder und Gerberei.

Klärung u. Entfärbung v. Gerbstoffextrakten u. Lohbrühen 48*. 96*. Enthaaren von Fellen 367*. Färben von Leder 367*. Gerben durch Elektrizität 445.

Verschiedenes.

Zerstörung imprägnierter Schwellen durch Eisen 445. Herstellung eines für Klär- und Filtrierzwecke verwendbaren Stoffes aus Posidonienschiefer 640*. Kochsalz als Konservierungsmittel für das Eigelb des Handels 687. Goldproduktion d. Erde 446

Chemisches Central-Blatt.

1891 Band II. No. 1. 1. Juli.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. Thoulet, *Diffusion des süfsen Wassers in Meerwasser.* Vf. brachte in ein cylindrisches Gefäfs 300 ccm Meerwasser, das durch Verdampfen auf D. 1,0646 gebracht war. Auf die Oberfläche der Fl. wurden Wachskügelchen gelegt, die mit Quarzstaub so beschwert waren, dafs sie verschiedene, zwischen dem D. des reinen Salzwassers und dem D. des mit seinem Volum süfsen W. vermischten Salzwassers liegende D. hatten. Das Gefäfs wurde dann an einen gegen Erschütterungen und Wärmeschwankungen möglichst geschützten Ort gebracht und die Bewegungen der Wachskügelchen beobachtet. Die einen stiegen, u. die anderen fielen in dem Mafse, wie die Diffusion sich vollzog. Zu bestimmten Zeiten wurde die Lage der Kügelchen bestimmt und diese Bestimmungen zu einer Kurve vereinigt. Die Diffusion vollzog sich so langsam, dafs, nachdem was sich innerhalb fünf Monaten zutrug, es ungefähr 18 Monate brauchen wird, ehe alle Kügelchen entweder auf den Grund der Fl. herabgesunken oder an die Oberfläche emporgestiegen sind, was auf das gleichmäfsige D. der ganzen Fl. schliefsen läfst. (Cr. **112**. 1068—70. [11/5.].) Sachsse.

R. Heilborn, *Über die Ausdehnung der Flüssigkeiten durch die Wärme.* In der Abhandlung finden sich die Werte der Konstanten λ, μ, ν für eine grofse Anzahl organ. Fll. zusammengestellt, welche, in die Formel:

$$V_t = \frac{V_0}{(1 - \lambda t - \mu t^2 - \nu t^3)^3}$$

eingesetzt, die Wärmeausdehnung der Fll. mit grofser Genauigkeit zu berechnen gestatten. Die Rechnungen des Vf.'s, durch welche er, von der Annahme ausgehend, dafs die Flüssigkeitsmoleküle sich umgekehrt proportional dem Quadrat der Entfernung anziehen, u. dafs mit der Temperaturänderung keine Änderung der Molekulargröfse verbunden sei, zu obiger Gleichung gelangt, lassen sich nicht im Auszuge wiedergeben. (ZP. **7**. 367—77. 21/4. Breslau.) Nernst.

W. C. D. Whetham, *Einige Versuche über die Geschwindigkeit der Ionen.* Der Vf. wollte prüfen, ob eine Überführung des Lösungsmittels bei der Elektrolyse auch stattfinde, wenn kein poröses Diaphragma vorhanden ist, und benutzte zu diesem Zwecke verschieden gefärbte Lsgg. desselben Salzes, Kobaltchlorid, in W. u. in A., von denen die erstere rot, die letztere blau ist. Wurden die Lösungen in die beiden Schenkel eines U-Rohres gebracht, so konnte man jede Veränderung der Lage der Grenzfläche genau erkennen. Auch zwei wss. Lsgg. mit gemeinsamem Anion, von Kupferchlorid u. Chlornatrium, wurden geprüft; hierbei wanderte die Grenzfläche in 3 Stdn. 7 Zoll. Die bisher erhaltenen Zahlen stimmen gut mit den von Kohlrausch ermittelten überein. (Phys. Soc. [17/4.*]; ChN. **63**. 247.) Bodländer.

R. Nasini, *Anwendung einiger Formeln von Ketteler auf die optische Chemie.* Ketteler hat in verschiedenen Publikationen (vgl. **88**. 437) als Ausdruck für das Dispersions- und spezifische Brechungsvermögen Formeln vorgeschlagen, welche von den gebräuchlichen verschieden sind. Ohne im geringsten die Wichtigkeit und Richtigkeit dieser Formeln zu verkennen, glaubt Vf. doch hervorheben zu müssen, dafs sie auf die optische Chemie nicht angewandt werden können, weil das Material,

welches wir besitzen, und welches beschafft werden kann, die erforderliche Genauigkeit nicht hat und vielleicht nicht haben kann. (Gz. **21.** 381—95. 15/4. Rom.)

SACHSSE.

J. W. Brühl, *Die Brechungsindizes des Wassers.* Da bisher das Brechungsvermögen des Wassers noch nicht für die rote K-Linie und die im Indigo liegende Linie des Wasserstoffspektrums H_δ bestimmt worden war, so hat Vf. diese Lücke ausgefüllt u. gleichzeitig eine Neubestimmung für eine Anzahl anderer Linien vorgenommen. Zur Messung diente ein Spektrogoniometer; die K-Linie wurde beim Erhitzen einer aus einer Mischung von KCl u. $KClO_3$ gebildeten Probe, die H-Linien mittels einer GEISSLER'schen Röhre mit Längsdurchsicht in genügender Intensität erhalten. Bei nachstehenden Zahlen kann nach Vf. die vierte Dezimale als sicher gelten.

Brechungsindex des Wassers gegen Luft.

t	K	Li	H_α	Na	Tl	H_β	H_γ	H_δ
19,9°	1,32888	1,33088	1,33120	1,33305	1,33493	1,33720	1,34045	1,34239
23,7°	1,32881	1,33077	1,33091	1,33280	1,33468	1,33692	1,34016	—
25,3°	1,32852	1,33041	—	1,33249	1,33447	—	—	—
26,0°	—	—	1,33050	—	—	1,33625	—	—
27,0°	1,32820	1,33033	—	—	1,33428	—	—	—

(B. **24.** 644—49. Heidelberg.) NERNST.

J. H. Gladstone, *Molekularrefraktion und -dispersion verschiedener Substanzen.* (JCh. **59.** 290—301; C. **91.** I. 909.) ARENDT.

Georges Lemoine, *Chemische Wirkung des Lichtes.* Als Reagens wurde das Gemenge von Eisenchlorid u. Oxalsäure angewandt:

$$2Fe_2Cl_6 + C_4H_2O_8 = 4FeCl + 2HCl + 4CO_2.$$

Das durchgehende Licht ist gelbrot, im Spektroskop findet man rote u. gelbe Strahlen, mit steigender Dicke der absorbierenden Schicht wird dann Blau u. selbst Grün absorbiert. Zur Messung der Absorption wendet man zwei gleiche, parallelwandige Gefäße an, von welchen das eine das direkte Licht, das andere Licht empfängt, das vorher das Mittel passiert hat, dessen Absorption man bestimmen will. Man vergleicht dann die in beiden Gefäßen stattgehabte Zers. Dieser Vers. würde unmittelbar die Absorption geben, wenn das Licht homogen wäre, oder wenn, bei zusammengesetztem Lichte, das zur Prüfung dienende Reagens nur eine unendlich dünne Schicht bildete. Der letzten Bedingung nähert man sich, indem man eine sehr verd. Lsg. anwendet. Im allgemeinen wirken die verschiedenen Strahlen sehr ungleich auf das Reagens. Gelb ruft in den letzten Schichten beinahe dieselbe Wirk. hervor wie in den ersten, mit Blau ist die Wirk. beinahe auf die ersten Schichten beschränkt. (Cr. **112.** 936—39. [27/4.*].) SACHSSE.

Ch. Blarez, *Einwirkung der Kaliumhaloidsalze auf die Löslichkeit des neutralen Kaliumsulfats.* Die Löslichkeit des neutralen K-Sulfats wächst beinahe wie die Temperatur. Man kann zwischen 0° u. 30° die in 100 Tln. aufgelöste Menge darstellen durch die Formel:

$$Q\vartheta = 8{,}5 + 0{,}12\,\vartheta.$$

Setzt man zu einer gesättigten Lsg. dieses Salzes eine sehr kleine Menge eines K-Haloidsalzes, so wird eine geringe Menge des Sulfates unl., die aber immer kleiner ist, als die Menge des zugesetzten Haloidsalzes. Vermehrt man die Menge der Haloidsalze, so steigt die Summe der gelösten Salze fortwährend bis zu dem Augenblicke, wo eine umgekehrte Rk. sich vollzieht, d. h. bis das Sulfat seinerseits auf die Löslichkeit der Haloidsalze Einfluß gewinnt u. dieselben teilweise unl. macht. Inner-

halb gewisser Grenzen gilt für die Löslichkeit des Sulfats unter dem Einflusse des Haloidsalzes der Ausdruck:

$$K_2SO_4 \text{ gelöst} = \text{Konstante} - K \text{ des zugesetzten Haloidsalzes.}$$

Die Konstante läßt sich berechnen, und Vf. giebt dann in einer Tabelle die für die Lsg. des Sulfats gefundenen und berechneten Werte. (Cr. **112.** 939—42. [27/4.*].)

SACHSSE.

Engel, *Einwirkung der alkalischen Basen auf die Löslichkeit der Alkalisalze.* Aus früheren Unterss. (**89.** II. 246. 247) hat Vf. den Satz abgeleitet, daß 1 Äq. HCl anfänglich aus einer gesättigten Lsg. verschiedener Chloride nahezu 1 Äq. Salz fällt. Bei den Basen verhält sich dies anders. 1 Äq. Ätznatron oder Ätzkali fällt nur $^1/_2$ Äq. eines einbasischen Na- oder K-Salzes, oder anders ausgedrückt: 1 Mol. Kali oder Natron (R_2O) fällt 1 Mol. des Alkalisalzes. Die Einw. von Ammoniak auf Ammoniaksalze geht anders vor sich. Die Gegenwart von Ammoniak vermindert kaum im Anfange die Löslichkeit von Chlorammonium u. vermehrt sie später deutlich. Diese Anomalie erklärt sich durch die Bildung von Verbb. zwischen Ammoniak und Chlorammonium oder anderen Ammoniaksalzen. (Cr. **112.** 1130—22. [19/5.*].)

SACHSSE.

A. Ganswindt, *Betrachtungen über die Konstitution des Wassermoleküls.* Anknüpfend an diejenigen Rkk., bei denen nur 1 H-Atom des W. durch andere Elemente oder Radikale ersetzt wird, z. B. $H_2O + Na = H + NaOH$; $H_2O + C_2H_5J = HJ + C_2H_5OH$; $3H_2O + PCl_3 = 3HCl + P(OH)_3$, sucht Vf. die Ungleichartigkeit der H-Atome zu beweisen u. fordert, dem W. die Konstitutionsformel H-(OH) und die Bezeichnung Wasserstoffhydroxyd zu geben. Unter der Annahme, daß H ein gasförmiges Metall ist, sieht Vf. (OH) als O-haltiges Metallradikal, analog dem Uranyl, Bismutyl an. H_2O_2 wird in der neuen Auffassung des Vfs. als Dihydroxyl, (HO)-(OH) bezeichnet (wie es seit Jahren bereits geschieht, d. Ref.) u. dem Diphenyl, Diäthyl u. Dicyan zur Seite gestellt. Die Formel (HO)OH) soll die leichte Zersetzbarkeit des H_2O_2 erklären. — Ein neues Licht soll die Auffassung des W. als H-(OH) auf die Konstitution der eigentlichen Äther werfen, welche als Alkyl-Alkyloxyle zu betrachten seien. Ferner soll es zu erwarten stehen, daß man durch geeignete Methoden die Alkylgruppen lediglich in die (OH)-Gruppe des H_2O einführe, wodurch man z. B. zu einem Isomeren des Methylalkohols, H-(OCH_3), und zu einem Nitroxylhydrür H(NO_2) gelangen könne. Als Verbb. letzterer Art betrachtet Vf. die Oxychloride, bei denen der Hydroxylwasserstoff durch Cl, der lose gebundene H durch Metall ersetzt ist. Wechseln Metall und Cl ihre Stellung im Wassermolekül, so entstehen die isomeren Hypochlorite. Wenn solche Isomerien bisher noch nicht bekannt sind, so steht es doch fest, daß einzelne Metalle nur Oxychloride, andere hingegen nur Hypochlorite bilden. Die neue Auffassung der Konstitution des W. erklärt schließlich, warum nur die Hypochloride bleibend wirken, die Oxychloride dagegen nicht. (PCH. **32.** 291—94.) HEFELMANN.

W. P. Evans, *Über die Abspaltungsgeschwindigkeiten von Chlorwasserstoff aus Chlorhydrinen und ihre Beziehung zur stereochemischen Konstitution.* Es wurden gleichmolekulare verdünnte Lsgg. von Chlorhydrin u. Kali zusammengebracht u. der Fortschritt der Rk:

$$R<^{OH}_{Cl} + KOH = KCl + H_2O + R{=}O$$

in der Weise ermittelt, daß von dem auf konstanter Temperatur erhaltenen Reaktionsgemische Proben mit einem Überschuß von Säure versetzt, letzterer mit Na_2CO_3 neutralisiert u. das gebildete KCl nach der MOHR'schen Methode mit Silberlsg. titriert wurde. Infolge von Nebenreaktionen war der nach der Reaktionsgleichung für bimolekulare Umsetzungen berechnete Geschwindigkeitskoeffizient im Laufe der Rk.

mehr oder weniger stark variabel; um daher seinen wahren Wert zu erhalten, wurde durch Extrapolation der für den Beginn der Rk. giltige u. von Störungen daher freie Koeffizient berechnet, wodurch sich folgende Werte ergeben:

Geschwindigkeitskoeffizient bei:

	$t = 24,5^0$	34^0	$43,6^0$
Äthylenchlorhydrin	0,0068	0,0193	0,0523
Monomethyläthylenchlorhydrin .	0,049	0,147	0,31
Dimethyläthylenchlorhydrin . .	1,73	4,70	11,00
Trimethyläthylenchlorhydrin . .	1,93	5,00	9,40
α-Dichlorhydrin	0,76	2,27	6,70
β-Dichlorhydrin	0,32	0,54	0,96
Trimethylenchlorhydrin	—	—	0,0002

Bei Diskussion dieser Zahlen geht Vf. von der Ansicht aus, daſs die Entfernung des Hydroxyls vom Chlor maſsgebend für die Geschwindigkeit der Oxydbild. sein, u. zwar daſs letztere um so gröſser sein muſs, je kleiner ihre Entfernung ist. Die stereochemischen Formeln der untersuchten Verbb. müssen also die Reihenfolge der Reaktionsgeschwindigkeiten erkennen lassen. Auf den bekannten stereochemischen Prinzipien fuſsend, gelangt Vf. bei Betrachtung der Bildungsweise der Chlorhydrine zu folgender Anschauung über ihre räumliche Anordnung der Atome. Im diprimären Äthylenchlorhydrin liegen Cl u. OH in einer Hauptebene des Systems (unter „Hauptebene" versteht Vf. die durch die Schwerpunkte beider, bez. aller Kohlenstofftetraeder gelegte Ebene), doch an verschiedenen Seiten der gemeinsamen Axe, d. h. einander gegenüber. Im primärsekundären Monomethyläthylenchlorhydrin liegen OH u. Cl an derselben Seite der gemeinsamen Axe, sind aber nicht mehr in einer Hauptebene, sondern symmetrisch gegen dieselbe und seitlich um die Länge einer Tetraederkante voneinander entfernt. Im primärtertiären asymm. Dimethyläthylenchlorhydrin liegen OH u. Cl in einer Hauptebene u. an derselben Seite der gemeinsamen Axe. Im sekundärtertiären Trimethyläthylenchlorhydrin liegen OH u. Cl entweder wie beim Dimethyläthylenchlorhydrin oder wie beim Monomethyläthylenchlorhydrin. Im diprimären Trimethylenchlorhydrin liegen OH u. Cl in einer Hauptebene u. in einer gegenseitigen Entfernung, welche gleich der dreifachen Länge einer Tetraederkante ist. Das symm. diprimärsekundäre α-Dichlorhydrin läſst sich ansehen als ein Monochlormonomethyläthylenchlorhydrin, in welchem die zwei Cl-Atome an den endständigen C-Atomen ganz gleich so gestellt sind, daſs ein jedes mit dem Wasserstoff der Hydroxylgruppe des mittelständigen C-Atoms in Verb. treten kann; das asym. diprimärsekundäre β-Dichlorhydrin unterscheidet sich von α-Dichlorhydrin wahrscheinlich dadurch, daſs, während bei diesem beide Cl-Atome ohne intramolekularen Platzwechsel austreten können, beim ersteren dies nur mit einem solchen geschehen kann.

Nach der Entfernung zwischen Cl u. OH ist zu schlieſsen, daſs von allen betrachteten Chlorhydrinen das Trimethylenchlorhydrin am wenigsten der Oxydbildung fähig ist; daſs das Äthylenchlorhydrin weniger Neigung zur Oxydbildung haben muſs als Monomethyläthylen-, dieses wiederum weniger als Dimethyläthylenchlorhydrin, u. daſs schlieſslich β-Dichlorhydrin sich langsamer oxydieren muſs als die α-Verb.; wie die Betrachtung der obigen Tabelle lehrt, ist die Reihenfolge der Geschwindigkeitskoeffizienten mit diesen Schluſsfolgerungen in Übereinstimmung. (ZP. 7. 337—57. 21/4. Lab. Gieſsen.) NERNST.

Guido Bodländer, *Über die Löslichkeit von Salzgemischen in Wasser.* In Fortsetzung seiner früheren Unterss. (**91.** I. 776) hat Vf. die Löslichkeit von KCl bei Zusatz wechselnder Mengen KNO_3, von KNO_3 bei Zusatz von KCl, von NaCl bei Zusatz von $NaNO_3$ und von $NaNO_3$ bei Zusatz von NaCl bestimmt; die Versuchstemperatur betrug bezw. 17,5, 20,5, 15,5, 15°. In allen Fällen sank die Löslichkeit,

und zwar um so stärker, je mehr fremdes Salz hinzugesetzt wurde. Es zeigte sich, daſs bei den ersten drei Versuchsreihen der Ausdruck $\frac{W}{\sqrt[3]{S}}$, worin W und S die in 100 ccm der Lsg. befindlichen Mengen W. u. Salz bedeuten, recht gut konstant bleibt; es liegt somit die Annahme sehr nahe, daſs das hinzugesetzte Salz, ebenso wie früher (l. c.) der zur gesättigten Lsg. hinzugefügte A. wesentlich verdünnend wirkt u. auf diese Weise die Löslichkeit herabdrückt. Bei der Berechnung der mit NaCl angestellten Versuche muſste wieder, wie früher, das wasserhaltige Salz $NaCl.2H_2O$ in Lsg. befindlich angenommen werden, um Konstanz obigen Ausdrucks zu erzielen.

Vergleicht man die Abnahme, welche die Löslichkeit von NaCl einerseits auf Zusatz von A., andererseits auf Zusatz von $NaNO_3$ erfährt, in der Weise, daſs man auf gleiche Wassermengen umrechnet, so ergiebt sich jene im letzteren Falle gröſser wie im ersteren. Die Erklärung dieses Verhaltens findet Vf. darin, daſs im letzteren Falle zu der verdünnenden Wirkung des Zusatzes noch diejenige Verminderung der Löslichkeit hinzutritt, welche durch die Zufuhr einer best. Menge freier Na-Ionen hervorgerufen wird u. aus den Dissociationsgesetzen vom Ref. theoretisch abgeleitet worden ist (**89**. II. 677); diese Wirkung ist relativ um so gröſser, je verdünnter die Lsgg. sind, u. deshalb laufen auch die Kurven der Löslichkeitsverminderung bei Zusatz von A. u. $NaNO_3$ einander parallel. Vermutlich werden sich auf diesem Wege weitere Aufschlüsse über die Existenz von Doppelsalzen, Hydraten etc. in Lsg. gewinnen lassen. (ZP. **7**. 358—66. 21/4. Clausthal.) NERNST.

Verhandlungen *über die Theorie der Lösungen auf der British Association zu Leeds. September 1890.*

Sp. U. Pickering, *Die gegenwärtige Lage der Hydrattheorie der Lösungen* (vgl. **90**. I. 818 u. **90**. II. 35).

Gladstone, *Die molekulare Refraktion gelöster Stoffe.* Vom Vf. war bereits 1869 die Annahme ausgesprochen worden, daſs das spezifische Brechungsvermögen einer Lsg. der Summe der spezif. Brechungsvermögen von Lösungsmittel u. gel. Stoffe sei, u. in der That ergiebt sich im allgemeinen die Molekularrefraktion eines Stoffes gleich, ob sie aus seiner Lsg. in A., Bzl., Ä., CS_2 etc. abgeleitet ist; nur die wss. Lsgg. machen häufig eine Ausnahme. Man kann daher aus der optischen Analyse mit Sicherheit schlieſsen, daſs mit der Auflösung im Wasser eine tiefgehende Änderung des Molekularzustandes verbunden ist, aber die Art desselben läſst sich mit Hilfe jener nicht entscheiden.

James Walker verliest eine Mitteilung von **Svante Arrhenius**, in welcher PICKERING's Messungen über den Gefrierpunkt von Schwefelsäurelsgg. diskutiert werden u. der Nachweis erfolgt, daſs sie vom Standpunkte der Dissociationshypothese viel besser verständlich sind als vom Standpunkte der sogen. „Hydrattheorie“.

Ramsay korrigiert einen Irrtum von PICKERING.

Armstrong erklärt es für schwer verständlich, daſs im Sinne der Dissociationstheorie die gelöste Salzsäure fast völlig, das Lösungsmittel (W.) aber fast gar nicht elektrolytisch dissociiert sein soll, während doch O u. Cl zwei chemisch sehr verwandte Elemente sind. Auch giebt das Verhalten beider Verbb. im Gaszustande bei höherer Temperatur keinen Anlaſs, die eine für unbeständiger zu halten als die andere.

Fitzgerald bringt insofern etwas neues, als er für „elektrolytische Dissociation“ die Bezeichnung „Ionisation“ vorschlägt; die Bezeichnung „Dissociation“ hält er aus dem Grunde für nicht glücklich gewählt, weil die Ionen sich nicht wie die Zersetzungsprodukte bei der gewöhnlichen Dissociation durch Diffusion voneinander trennen lassen. Da auf die elektrolytische Dissociation die Natur des Lösungsmittels

bekanntermaßen von größtem Einflusse ist, so erklärt er, daß sich die Thatsachen der Lsg. wohl durch chemische Verb. zwischen gelöstem Stoff u. Lösungsmittel werden erklären lassen, leider ohne zu verraten, in welcher Weise.

Oliver Lodge erklärt, daß er sich während der letzten Jahre nicht eingehender mit diesen Gegenständen beschäftigt habe.

Ostwald berichtigt den Einwand FITZGERALD's, wonach die Ionen sich nicht wie die Zersetzungsprodukte der gewöhnlichen Dissociation durch Diffusion trennen lassen; eine solche Trennung findet statt, u. die nähere Betrachtung des Vorganges hat zu einer neuen Theorie der Flüssigkeitsketten geführt (**89**. II. 782); gegenüber ARMSTRONG bemerkt er, daß Chlorwasserstoff u. W. insofern sich völlig analog verhalten, daß beide in reinem Zustande äußerst schlechte Leiter, also äußerst wenig in die Ionen zerfallen sind.

van't Hoff berichtigt einen Irrtum PICKERING's (vgl. Ref. **90**. II. 35, wo bereits auf den gleichen Irrtum hingewiesen wurde).

W. N. Schaw weist auf die eigentümliche Rolle gerade des Wassers bei der elektrolytischen Dissociation hin.

Pickering verteidigt die „Hydrattheorie“.

In einem *Nachwort* bespricht **W. Ostwald** die gegen die Dissociationshypothese erhobenen Einwände. (Ein neues Moment ist, wie man sieht, in obigen Debatten nicht erbracht worden. D. Ref.) (ZP. **7**. 378—426. 21/4.; ChN. **63**. 147—51.) NERNST.

J. Traube, *Zur Dissociationshypothese. Über die kryoskopische Methode und über die Gefrierpunkte wässeriger Rohrzuckerlösungen.* Vf. ist der Meinung, durch Messung der Gefrierpunktserniedrigungen von Nichtelektrolyten die Unhaltbarkeit der Hypothese von der elektrolytischen Dissociation nachweisen zu können. Zu diesem Ende hat Vf. einige wss. Lsgg. von Rohrzucker untersucht u. ein Ansteigen der molekularen Gefrierpunktserniedrigung mit der Verdünnung ähnlich wie bei Salzen gefunden; während er dieselbe bei 10%ig. Lsg. annähernd normal findet, ergiebt sie sich bei Lsgg., die auf 100 g W. 1,49, 1,015, 0,572, 0,372 g Rohrzucker enthielten, zu 27,6, 27,0, 31,6, 36,8. Fehler in der Bestimmung des Gefrierpunktes von wenigen Zentigraden würden die Abweichungen erklären, doch hält Vf. derartige Fehler für ausgeschlossen. Durch dieses Beweismaterial soll nun die Dissociationshypothese vernichtet sein. (Wenn übrigens auch die Richtigkeit der obigen Zahlen, welche mit den Bestimmungen von ARRHENIUS [**88**. 1148] in Widerspruch stehen u. auch, was Vf. nicht erwähnt, mit PFEFFER's direkten Messungen des osmotischen Druckes thermodynamisch unvereinbar sind, sich herausstellen sollte, so wäre dies doch nur ein neuer Fall zu unzähligen wohlbekannten, wo ein Nichtelektrolyt seinen Molekularzustand mit der Konzentration ändert, der aber zu der Ionenhypothese in keiner Beziehung steht. Ref.) (B. **24**. 1321—27. [18/4.] Hannover.) NERNST.

P. Sack, *Über die Bestimmung des Maximums der Leitfähigkeit von sehr verdünnten Kupfervitriollösungen.* Die Unters. wurde nach KOHLRAUSCH's Methode in aus Jenaer Normalglas gefertigten Widerstandsgefäßen ausgeführt, welche mit eingeschmolzenen Pt-Elektroden versehen waren u. nach der Füllung mit Lsg. zugeschmolzen wurden; die obige Glassorte wurde vom W., besonders nach mehrmaligem Gebrauche, auch bei hoher Temperatur, nur wenig gel., wodurch eine der am meisten zu besorgenden Fehlerquellen vermieden war. Die Kupfersulfatlsgg. wurden mit dem Prozentgehalt 0,321, 0,5, 0,642 bei Temperaturen von 18° an in Intervallen von 10° bis zu 126° untersucht, woselbst die Widerstandsgefäße explodierten. Alle drei Lsgg. zeigten bei einer bestimmten Temperatur ein ausgeprägtes Maximum der Leitfähigkeit, die verdünnteste bei 94, die mittlere bei 95 u. die konzentrierteste bei 96°.

Die Thatsache, daß das elektrolytische Leitungsvermögen bei gewissen Elektrolyten ein Maximum besitzen muß, von dem ab der Temperaturkoeffizient desselben negativ wird, ist bekanntlich erst von ARRHENIUS an der Hand der von ihm ent-

wickelten Vorstellungen über die elektrolytische Leitung entdeckt worden (**89.** II. 434). Die theoretische Berechnung des Maximums, welche aus der Änderung der Reibung der Ionen und ihres Dissociationszustandes mittels der ARRHENIUS'schen Formeln möglich ist, liefert für die konzentrierteste Lsg. 99° (anstatt 96°), führt also in Anbetracht des Umstandes, dafs die genaue Ermittelung des elektrolytischen Dissociationsgrades im vorliegenden Falle gewisse Schwierigkeiten bietet, zu einem befriedigenden Resultate. (W. **43.** 212—24. Februar. Jena.) NERNST.

Spencer U. Pickering, *Über das kryoskopische Verhalten verdünnter Lösungen.* Für die Lösungen der nachstehend verzeichneten Stoffe in W. u. in Bzl. wurden die Gefrierpunktserniedrigungen bei verschiedenen Konzentrationen ermittelt; die mitgeteilten Werte sind berechnet, nachdem von der beobachteten Depression 3,4‰ für die durch das Ausfrieren von etwas Lösungsmittel verursachte Konzentrationserhöhung abgezogen wurden. Als „relativer Wert" ist in den Tabellen das Verhältnis der beobachteten Molekulardepression zu dem theoretischen Werte mitgeteilt.

Gefrierpunktserniedrigung des Wassers durch verschiedene Substanzen:

Gelöste Stoffe	0,02 Mol. auf 100 H_2O		0,08 Mol. auf 100 H_2O		0,32 Mol. auf 100 H_2O		0,64 Mol. auf 100 H_2O		1,28 Mol. auf 100 H_2O	
	Mol.-Depr.	Rel. Wert	Mol.-Depr.	Rel. Wert	Mol.-Depr.	Rel. Wert	Mol.-Depr.	Rel. Wert	Mol.-Depr.	Rel. Wert
1. Äthylalkohol	1,015	97,4	1,0388	99,6	1,0385	99,4	1,0339	98,9	1,0264	97,7
2. Aceton	1,065	102,2	1,0813	103,7	1,0566	101,1	1,0331	98,7	1,0098	96,1
3. Harnstoff	1,015	97,4	1,0513	100,8	1,0715	102,6	1,0459	99,9	1,0121	96,3
4. Äther	0,990	95,0	0,9838	94,3	1,0385	99,4	1,0181	97,3	0,9902	94,3
5. Äthylacetat	1,135	108,9	1,1175	107,2	1,0838	103,7	1,0755	102,8	1,0362	98,6
6. Pyrogallol	1,135	108,9	1,0863	104,2	1,0309	98,7	0,9916	94,7	0,9430	89,8
7. Phenol	1,135	108,9	1,0925	104,8	1,0188	97,5	0,9923	94,8	—	—
8. Oxalsäure	2,030	194,8	1,8175	174,3	1,5275	146,2	1,3961	133,4	—	—
Mittelwert mit Ausschlufs von 8	1,0731	103,0	1,0676	102,4	1,0553	101,0	1,0391	99,3	1,0261	97,7
Theoretisch. Wert	1,0423	100	1,0429	100	1,0419	100	1,0448	100	1,0505	100

Gefrierpunktserniedrigung des Benzols durch verschiedene Substanzen:

Substanz	0,05 Mol. auf 100 C_6H_6		0,2 Mol. auf 100 C_6H_6		0,4 Mol. auf 100 C_6H_6		1,6 Mol. auf 100 C_6H_6	
	Mol.-Depr.	Rel. Wert	Mol.-Depr.	Rel. Wert	Mol.-Depr.	Rel. Wert	Mol.-Depr.	Rel. Wert
1. Phosphortrichlorid	0,636	93,9	0,6305	93,1	0,6330	93,5	0,6382	94,4
2. Äther	0,696	102,8	0,6740	99,5	0,6713	99,1	0,6496	96,1
3. Azobenzol	0,686	101,3	0,6715	99,2	0,6713	99,1	0,6620	97,9
4. Nitrobenzol	0,686	101,3	0,6835	100,9	0,6593	97,4	0,6348	93,9
5. Phenol	0,416	61,4	0,4080	60,2	0,4023	59,4	0,3665	54,2
6. Chloroform	0,686	101,3	0,6740	99,5	0,6700	98,9	0,6563	97,1
7. Schwefelkohlenstoff	0,764	112,8	0,6640	98,1	0,6498	96,0	0,6234	92,2
8. Äthylacetat	0,822	121,4	0,7150	105,9	0,6943	102,5	0,6678	98,8
9. Aceton	0,782	115,5	0,6885	101,7	0,6738	99,5	0,6436	95,2
10. Naphtalin	0,744	109,9	0,6760	99,8	0,6630	97,9	0,6521	96,5
11. Äthylalkohol	0,744	109,9	0,6905	102,0	0,6425	94,9	0,5154	76,2
12. Phosphorpentachlorid	0,092	161,3	0,8840	130,5	0,7705	103,8	(0,6955)	(102,9)
Mittelwert	0,725 (exkl. 5 u. 12)	107,1	0,6768 (exkl. 5 u. 12)	99,9	0,6651 (exkl. 5, 11 u. 12)	98,2	(exkl. 5, 11 u. 12) 0,6475	95,8
Theoretischer Wert	0,6772	100	0,6772	100	0,6771	100	0,6760	100

Aus dem Steigen der Mittelwerte mit wachsender Verdünnung ergiebt sich in Bestätigung der von J. TRAUBE beim Rohrzucker erhaltenen Zahlen, daſs auch bei Nichtelektrolyten die Molekulardepression mit der Verd. zunimmt; da dies hier nicht durch eine Dissociaton erklär werden könne, so könne dieselbe Erscheinung bei den Elektrolyten ebenfalls nicht von einer Dissociation herrühren. Die Oxalsäure verhält sich wie ein Elektrolyt, Essigester, Pyrogallussäure u. Phenol zeigen eine Zunahme der Molekulardepression bis zur gröſsten Verd., u. namentlich die beiden letzten Körper verhalten sich sehr ähnlich wie die Elektrolyte, wenn auch die Zunahme der Molekulardepression mit wachsender Verd. geringer ist. Bei A., Ä., Aceton u. Harnstoff tritt mit wachsender Verd. erst Vermehrung, dann Verminderung der Molekulardepression ein. Für den Einfluſs des Lösungsmittels ist das Verhalten des Phenols ein Beweis, das in W. normale, in Bzl. solche Werte zeigt, die etwas gröſser sind als die Hälfte der normalen. A. verhält sich in Bzl. bei höheren Konzentrationen als 0,4 Mol. abnorm, in W. bis zu 30 Mol. auf 100 W. normal. Die Werte für Phenol in Bzl.-Lsg. bleiben von 0,4 Mol. an bei wechsender Verd. kontant, aber nicht = 50, sondern ca. 60; est ist also nicht anzunehmen, daſs sie bei unendlicher Verd. bis auf den Wert 100 steigen, u. andererseits entspräche einem Doppelmolekül des Phenols der Wert 50. (Vielleicht scheidet sich nicht reines Bzl. ab, sondern eine Mischung desselben mit Phenol, wie ähnliches bei den Lsgg. von Phenol in m-Kresol nach EYKMANN der Fall ist. Vergl. VAN'T HOFF **90.** I. 1046. Ref.) Einige Substanzen wurden genauer kryoskopisch untersucht u. es zeigten sich dann ähnliche plötzliche Änderungen der Molekulardepression, wie sie der Vf. für die H_2SO_4-Lsg. in W. festgestellt hat. (B. **24.** 1469—75. 6/5.) BODLÄNDER.

D. J. Carnegie, *Van't Hoff's Gesetz des osmotischen Druckes.* Der Aufsatz enthält eine mit Begeisterung abgefaſste Übersicht der VAN'T HOFF'schen Lösungstheorie. (ChN. **63.** 167—69.) NERNST.

James Walker, *Über die periodische Anordnung der Elemente.* Der Vf. schlägt eine von der MENDELEJEFF'schen u. der LOTHAR MEYER'schen abweichende Anordnung der Elemente in den Tabellen vor, in denen die Elemente in Gruppen geteilt werden sollen, von denen die erste die typischen Elemente Si, Be, B, C, N, O, F umfassen soll, die zweite die Elemente der „geraden Reihen“, also K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba etc., die dritte die der „ungeraden Reihen“ Na, Cu, Ag, Mg, Zn, Cd. etc. Dadurch sollen einige Unregelmäſsigkeiten vermieden werden; freilich bleiben noch genug Widersprüche bestehen, und heterogene Elemente werden auch hierbei zusammengezwängt, gleichartige auseinander gerisen. (ChN. **63.** 251—53. Edinburgh.) BODLÄNDER.

F. Stohmann, *Kalorimetrische Untersuchungen.* 24. Abhandlung. **F. Stohmann** u. **Cl. Kleber,** *Über die Hydrierung geschlossener Ringe.* (2. Mitteilung). Die in der ersten Mitteilung (**91.** I. 487) noch fehlende Δ2,5-Dihydroterephtalsäure wurde im Winter nach den Angaben von BAEYER (**89.** II. 31) in ihrer fumaroiden Form dargestellt u. ihr Wärmewert bestimmt. Dasselbe geschah bei den hydrierten Phtalsäuren, welche nach den Unterss. vollkommen den Säuren der Terephtalsäurereihe entsprechen (s. d. Zusammenstellung). Alle Folgerungen, welche Vff. aus dem thermischen Verhalten der hydrierten Terephtalsäuren gezogen haben, gelten demnach auch für die hydrierten Phtalsäuren.

Wärmewerte der hydrierten Säuren pro Molekül.

Terephtalsäurereihe	Cal.	*Phtalsäurereihe*	Cal.
Terephtalsäure	770,9	Phtalsäure	771,6
Δ-1,4-Dihydrosäure	836,1	Dihydrosäure	843,1
Δ-1,5- „	842,7		
Δ-2,5- „	845,4		

Terephtalsäurereihe	Cal.	*Phtalsäurereihe*	Cal.
Δ-1-Tetrahydrosäure . . .	882,8	Δ-2-Tetrahydrosäure . . .	881,6
fum. Hexahydrosäure . . .	929,5		
cis-Hexahydrosäure	928,6		
Terephtalsäuremethyl . . .	1112,7	Phtalsäuremethyl (fest) . .	1113,9
Δ-1,4-Dihydrosäuremethyl .	1181,3		
Δ-1-Tetrahydrosäuremethyl .	1226,8		
fumar. Hexahydrosäuremethyl	1273,9		

Bei Bestimmung des Wärmewertes der nach BAEYER dargestellten fumaroiden *Hexahydromellithsäure*, $C_{12}H_{12}O_{12}$, wurden folgende Zahlen erhalten: Mittelwert 2659,8 cal. pro Gramm; 925,6 Cal. pro Molekül (Volum konstant); 923,9 Cal. pro Molekül (Druck konstant); 618,1 Cal. Bildungswärme. Die Verbrennungen wurden wie die der hydrierten Phtalsäuren in der Bombe in auf 24 Atmosphären komprimiertem Sauerstoff ausgeführt. Wasserwert des Kalorimeters 2500 g. Ein gewogenes Stückchen Paraffin (Wärmewert pro Gramm = 11 213,4 cal.) wurde zur Sicherung der Entflammung auf die Pastille der zu verbrennenden Substanz gelegt. Der gefundene Wärmewert für Hexahydromellithsäure = 923,9 Cal. pro Molekül erscheint zu niedrig u. sollte nach der Berechnung 788,2 + 159,3 = 947,5 Cal. sein; der Wärmewert einer Hexahydroverb. des Benzolkernes liegt nämlich (**91.** I. 487) um 68,7 + 2.45,3 = 159,3 Cal. höher, als der der nicht hydrierten Verb. — Die Erklärung für den scheinbar abnormen Verlauf des Überganges der Mellithsäure in Hexahydrosäure ergiebt sich aus folgendem. Die Verbrennungswärme nimmt beim Ersatze eines Wasserstoffatomes durch eine Carboxylgruppe ab, was aus folgenden Vergleichen sichtbar ist:

Hexahydroterephtalsäure . .	929,5 Cal.	Hexahydrobenzol	939,1 Cal.
Hexahydromellithsäure . . .	923,9 „	Hexahydromellithsäure . . .	923,9 „
Differenz	—5,6 Cal.	Differenz	—15,2 Cal.

Benzol	779,8 Cal.
Phtalsäure	771,6 „
Differenz	—8,2 Cal.

Es ist demnach in der Mellithsäure ein Überschufs an Energie angehäuft, infolge dessen beim Übergange in die Hexahydrosäure eine geringere Energiemenge zugeführt zu werden braucht, als unter anderen Umständen erforderlich ist. — Wie früher gezeigt, ist der Wärmezuwachs für je zwei Atome Wasserstoff bei der weiteren Hydrierung der Hexahydroverbb., bei der Sprengung des Benzolringes u. beim Übergange zu Verbb. der aliphatischen Reihe im Mittel 54,8 Cal. Von der Hexahydromellithsäure ausgehend, gelangt man zu ganz analogen Wärmetönungen. Z. B.:

$$C_{12}H_{12}O_{12} + 2H_2 = 2C_6H_8O_6 = 2.517,0 = 923,9 + 2.55,0 \text{ Cal.}$$

(Jpr. [2.] **43.** 538—44. 1/5. Leipzig.) WACHTER.

Julian Schramm, *Über den Einflufs des Lichtes auf den Verlauf chemischer Reaktionen bei der Einwirkung der Halogene auf aromatische Verbindungen.* (Forts. von **87.** 560. 1128; **88.** 1479). Bei Ausdehnung der Unters. auf p-Äthyltoluol, Bromäthylbenzol, normales Brompropylbenzol und normales Brombutylbenzol erwiesen sich diese Körper bei der Einwirkung von Brom sehr empfindlich gegen das Sonnenlicht, unter dessen Mitwirkung Vf. einige sonst schwierig zu erhaltende Derivv. darstellte. Bestätigt wurde, dafs bei der Einw. von Brom auf aromatische Kohlenwasserstoffe absolute Finsternis u. direktes Sonnenlicht in derselben Richtung Einflufs ausüben, wie niedere Temperatur u. höhere Temperatur. Resultate: 1. Im p-Äthyltoluol wird durch 1 Mol. Brom im Sonnenlichte ein Wasserstoffatom der längeren Seitenkette (Äthyl) durch Brom substituiert. Das Prod. giebt mit alkoh. Natronlsg. zum Teil p-Methylstyrol, $CH_3.C_6H_4.CH:CH_2$ (K. 170—175°), wel-

ches mit Brom das p-Methylstyroldibromid, $CH_3.C_6H_4.CHBr.CH_2Br$ (F. 44,5°, Nadeln aus A.) liefert. Letzterer Körper läßt sich sehr leicht durch Behandeln von p-Äthyltoluol mit 1 Mol. Brom im Sonnenlichte u. hierauf noch mit 1 Mol. Brom im Dunkeln beim Erwärmen im Wasserbade herstellen. Bei p-Äthyltoluol u. 2 Mol. Brom wird im direkten Sonnenlichte das zweite Wasserstoffatom schwieriger als das erste substituiert, u. es entsteht ein öliges Prod., wahrscheinlich p-Methylphenylbromacetol, $CH_3C_6H_4.CBr_2.CH_3$. 2. Beim Behandeln von rohem Bromäthylbenzol (Gemisch von o- u. p-Bromäthylbenzol) mit 1 Mol. Brom im Sonnenlichte, u. dann mit 1 Mol. Br im Dunkeln u. Erwärmen (Wasserbad) resultiert p-Bromstyroldibromid, $C_6H_4Br.CHBr.CH_2Br$ (F. 60°, Nadeln aus A., ll. in Bzl., Ä.). Letzteres giebt u. a. mit Kaliumcarbonat beim Kochen p-Bromphenyläthylenalkohol, $C_6H_4Br.CH(OH).CH_2OH$ (F. 102°, platte Nadeln aus h. W., h. Bzl.), welcher durch $KMnO_4$ u. KOH zu p-Brombenzoësäure oxydiert wird. 3. Brompropylbenzol giebt beim Behandeln mit 1 Mol. Brom im Sonnenlichte u. hierauf mit 1 Mol. Brom im Dunkeln bei 100° C. p-Brom-α-β-dibrompropylbenzol (p-Bromallylbenzoldibromid), $C_6H_4Br.CHBr.CHBr.CH_3$ (F. 61°, glänzende Nadeln oder Prismen aus A., sll. in Ä., Bzl.). 4. Das aus normalem Butylbenzol u. Brom in Ggw. von Jod gewonnene normale Brombutylbenzol (K. 240—242°), liefert bei Einw. von 1 Mol. Brom am Lichte u. hierauf von 1 Mol. im Dunkeln p-Brom-β-γ-dibrombutylbenzol, $C_6H_4Br.CHBr.CHBr.CH_2.CH_3$ (F. 76,5°, Blättchen oder Nadeln aus A.). (B. **24.** 1332—37. 11/5. [27/4.] Lemberg in Galizien. Lab. d. Prof. Br. Radziszewski.) Wachter.

G. **Massol**, *Thermische Untersuchung der zweibasischen Säuren mit einfacher Funktion.* Um die Affinität oder Verbindungsenergie der Säuren zu bestimmen, hat man sich darauf beschränkt, deren Neutralisationswärme in Lsgg. zu beobachten, wobei indes sekundäre Erscheinungen, Dissociation der Salze, Bildung von Hydraten etc. den eigentlichen thermischen Effekt verschleiern können. Um diese Irrtümer zu vermeiden, muſs man die Verbb. auf den festen Zustand beziehen, wie schon Berthelot angegeben hat. Vf. hat dieses Prinzip auf die Salze der Oxalsäurereihe angewandt. Die Neutralisationswärme dieser Säuren in verd. Lsg. liegt zwischen +13 u. +14 Cal. pro Äq. Base. In gewissen Fällen entwickelt das zweite Mol. Base etwas mehr Wärme als das erste (Oxalsäure, Malonsäure, ebenso wie die Mineralsäuren Schwefelsäure, arsenige Säure, Selensäure etc.), bei anderen Säuren dagegen ist es das erste Mol. Base, welches mehr Wärme entwickelt. (Bernsteinsäure, Weinsäure, schweflige Säure, selenige Säure, Arsensäure.) Die Unterschiede betragen zwischen 0,5 bis 1,0 Cal. Berechnet man aber die entwickelten Wärmen für die Bildung des festen sauren Salzes und für die Umwandlung des festen sauren in festes neutrales Salz, so ergiebt sich, daſs bei Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure und Schwefelsäure die Verb. mit dem ersten Mol. Base zu dem sauren Salze mehr Wärme entwickelt als die Verb. des zweiten Mol. Base mit dem sauren Salze zu neutralem Salze. Dieser Umstand deutet indes keineswegs auf eine unsymmetrische Konstitution, sondern ist der gegenseitigen Einw. der beiden Carboxyle zuzuschreiben. Ersetzt man in der Ameisensäure, $H.CO_2.H$, die mit Kali 25,8 Cal. entwickelt, das H-Atom durch ein zweites Carboxyl, so verstärkt dieses durch seine Anwesenheit die Acidität des ganzen Systems, und dieselbe wird gröſser als die zweier Moleküle Ameisensäure. Ist aber die erste Säurefunktion gesättigt, so verhält sich die Säure wie eine einsäurige, u. zwar wie Ameisensäure. In der Malonsäure sind die beiden CO_2H-Gruppen durch eine CH_2-Gruppe getrennt, u. ihre gegenseitige Abhängigkeit ist geringer. Die erste Acidität, obwohl höher als die der Ameisensäure, ist doch beträchtlich geringer als bei der Oxalsäure. Die nach der ersten Sättigung bleibende CO_2H-Gruppe verhält sich wie die Essigsäure. Für die Bernsteinsäure ist die totale Acidität etwas schwächer als für die Malonsäure, aber um 3 Cal. höher als für zwei Mol. Essigsäure. (Cr. **112.** 1062—64. [11/5.*].) Sachsse.

Berthelot, *Bemerkungen zu Vorstehendem.* Die Thatsache, daſs im festen Zustande die durch das erste Äq. Base entwickelte Wärme gröſser ist als die durch das zweite Äq. entwickelte Wärme, ist eine notwendige Konsequenz der feststehenden weiteren Thatsache, daſs bei Vereinigung einer zweibasischen Säure mit ihrem neutralen Salze zu einem sauren Salze im festen Zustande Wärme entwickelt wird. Angenommen, die zweibasische Säure RH_2O_8 und die Base MHO_2 entwickeln unter Bildung des neutralen Salzes:

$$RH_2O_8 + 2MHO_2 = RM_2O_8 + 2H_2O_2 \quad . \; . \; . \; + 2Q,$$

u. die Vereinigung des neutralen Salzes mit einer neuen Menge Säure:

$$RM_2O_8 + RH_2O_8 = 2RHMO_8 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; + Q'.$$

Addiert man beide Gleichungen, so hat man:

$$2RH_2O_8 + 2MHO_2 = 2RHMO_8 + 2H_2O_2 \quad 2Q + Q'.$$

Die Verbindungswärme, bezogen auf ein einziges Äq. Base, ist dann Q für das neutrale u. $Q + \frac{Q'}{2}$ für das saure Salz, u. daraus $Q - \frac{Q'}{2}$ für die Verb. des zweiten Äq. Base mit dem sauren Salze. (Cr. **112**. 1064. [11/5.*].) SACHSSE.

Berthelot u. Matignon, *Verbrennungswärme und Bildungswärme chlorierter Verbindungen.* Diese Bestimmungen boten deshalb bis jetzt Schwierigkeiten, weil man es nicht mit bestimmten Endzuständen zu thun hat. Die Verbrennung unter gewöhnlichen Umständen giebt das Chlor nicht in einer einzigen bestimmten Form. Zwischen demselben u. dem Sauerstoffe bildet sich ein Gleichgewichtszustand, bei welchem gleichzeitig HCl, W., freies Chlor u. freier O entsteht. Daher ist es nötig, durch eine zweite Bestimmung die Menge des freien Cl unter den Verbrennungsprodd. zu ermitteln u. dessen Menge in Rechnung zu ziehen. Aber diese Bestimmung ist sehr schwierig, da das Chlor langsam auf das W. weiter reagiert, so daſs die nach einiger Zeit vollendete Bestimmung kein Bild von den Verhältnissen im Augenblicke der Verbrennung giebt. Das ist aber noch nicht alles. Die Salzsäure bleibt nur teilweise gasförmig, sondern bildet bei Ggw. von W. Hydrate, so daſs ihre Bildungswärme mit der Menge des W. Schwankungen erleidet. Vor allen den hieraus flieſsenden Irrtümern haben sich Vff. geschützt, indem sie bei der Verbrennung in der kalorimetrischen Bombe eine wss. Lsg. von arseniger Säure anwandten. Letztere führt das Chlor vollständig in HCl über, wie man sich durch die Prüfung der gasförmigen Verbrennungsprodukte einige Minuten nach der Verbrennung überzeugen kann. Die HCl findet sich in dem Endzustande einer verd. Säure u. die Resultate sind daher ohne Einwurf. Vff. haben sich davon überzeugt, daſs die Lsg. der arsenigen Säure auf den auf 25 Atmosphären komprimierten Sauerstoff in der Kälte u. innerhalb $3^1/_2$ Stunden ohne Einw. ist.

I. *o-Dichlorbenzol*, $C_6H_8Cl_2$, Verbrennungswärme bei Ggw. von W. u. Beihilfe von Campher:

$$C_6H_4Cl_2 \text{ fest} + 13O =$$
$$6CO_2\text{Gas} + H_2O + 2HCl \text{ verd.} + 676{,}4 \text{ Cal. bei konst. Vol.}$$

oder 676,7 Cal. bei konst. Druck. Hieraus leitet man ab:

$$C_6 \text{ (Diamant)} + H_4 + Cl_2\text{Gas} = C_6H_4Cl_2 \text{ kryst.} \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; +36{,}7 \text{ Cal.}$$
$$C_6H_6\text{Gas} + 2Cl_2 = C_6H_4Cl_2 \text{ fest} + 2HCl\text{Gas} \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; +91{,}1 \text{ Cal.}$$

Letztere Zahl reduziert sich auf ungefähr $+80^0$ für alle Körper als Gas angenommen, d. h. ungefähr +40 Cal. für jedes Atom Cl, oder unter den vorhandenen Umständen + 45 Cal. Diese Zahlen sind ungefähr die doppelten der Bildungswärme des Chlorwasserstoffgases (HCl + 22 Cal.).

II. *Perchlorbenzol*, C_6Cl_6, Verbrennungswärme nach der Gleichung:

C_6Cl_6 fest + 9O + $3H_2O$ flüssig =
$6CO_2$ Gas + 6HCl verd. + 532,4 Cal. bei konst. Vol.

oder 531,6 Cal. bei konst. Druck. Hieraus:

C_6 (Diamant) + Cl_6 = C_6Cl_6 fest . . . . . . +63 Cal.
C_6H_6 Gas + $2Cl_6$ = C_6Cl_6 fest + 6HCl Gas . . +205,2 Cal.,

d. h. +34,2 Cal. für jede Chlorsubstitution, wenn das Prod. fest ist, ungefähr +32 Cal., wenn es gasförmig ist.

III. *Perchloräthan*, C_2Cl_6, Verbrennungswärme:

C_2Cl_6 fest + $3H_2O$ flüssig + O =
$2CO_2$ Gas + 6HCl flüssig + 132,0 Cal. bei konst. Vol.

oder +131,2 Cal. bei konst. Druck:

C_2 (Diamant) + Cl_6 = C_2Cl_6 fest . . . . + 86,2 Cal.
C_2H_6 + $6Cl_2$ = C_2Cl_6 fest + 6HCl Gas . +193,0 Cal.

oder 32,2 Cal. für jede Chlorsubstitution, wenn das Prod. fest, +30 Cal., wenn das Prod. gasförmig ist.

IV. *Perchloräthylen*, C_2Cl_4, Verbrennungswärme:

C_2Cl_4 + $2H_2O$ + 2O = $2CO_2$ + 4HCl verd. +182,3 Cal. bei konst. Vol.

oder 181,8 Cal. bei konst. Druck:

C_2 (Diamant) + Cl_4 = C_2Cl_4 flüssig . . . + 26,0 Cal.
C_2H_4 + $4Cl_2$ = C_2Cl_4 flüssig + 4HCl Gas +128,8 Cal.

d. h. + 32,2 Cal. für jede Chlorsubstitution, wenn das Prod. flüssig, + 30 Cal., wenn dasselbe gasförmig ist. Die Wärme bei der Addition von Chlor nach:

C_2Cl_4 flüssig + Cl_2 = C_2Cl_6 fest . . . . +60,0 Cal.

V. *Chlorkohlenstoff*, CCl_4, Verbrennungswärme:

CCl_4 flüssig + $2H_2O$ flüssig =
CO_2 Gas + 4HCl verd. + 59,3 Cal. bei konst. Vol.

oder 58,8 Cal. bei konst. Druck.

C (Diamant) + $2Cl_2$ = CCl_4 flüssig . . . + 54,2 Cal.; + 47,0 Cal. (Gas)
CH_4 + $4Cl_2$ = CCl_4 Gas + 4HCl + 116,5 Cal.; + 123,7 Cal. (flüssig),

d. h. 32 Cal. für jede Chlorsubstitution im flüssigen u. 29,1 Cal. im gasförmigen Zustande. Diese Zahlen stimmen mit den entsprechenden obigen überein.

VI. *Chloroform*, $CHCl_3$, Verbrennungswärme:

$CHCl_3$ flüssig + H_2O flüssig + O =
CO_2 Gas + 3HCl verd. + 100,15 Cal. bei konst. Vol.

oder 99,95 Cal. bei konst. Druck.

C (Diamant) + H + Cl_3 = $CHCl_3$ flüssig + 43,2 Cal.; + 35,9 Cal. (Gas)
CH_4 Gas + 6Cl = $CHCl_3$ Gas + 3HCl Gas + 83,1 Cal.; + 90,4 Cal. (flüssig),

wieder + 30,9 Cal. für jede Substitution im flüss. Zustande u. + 27,7 Cal. im gasförmigen Zustande. (Cr. **112**. 1102—7. [19/5.*].) SACHSSE.

de Forcrand, *Konstitution und Bildungswärme der basischen Erythrate*. Vf. macht weitere Angaben über die thermischen Verhältnisse der von ihm neuerdings (**91**. I. 1053) beschriebenen Erythrate:

$C_8H_8Na_2O_8$ $C_8H_8Na_2O_8.2NaHO_2$
$C_8H_8Na_2O_8.8HO$ $C_8H_8Na_2O_8.2NaHO_2.19HO$.

(Cr. **112**. 1133—36. [19/4.*].) SACHSSE.

G. Massol, *Thermische Angaben bezüglich der Propionsäure und des Kalium- und Natriumpropionats.* Die angewandte Säure sd. bei 139—140°, ihre Lsg. in W. vollzog sich mit einer kleinen Entwicklung von Wärme + 0,62 Cal. (74 g = Mol.-Gew. in 2 l). Die Neutralisationswärme:

$C_3H_6O_2 + KOH = C_3H_5KO_2 + H_2O$ . . . + 12,95 Cal.

Hier, wie überall, das Mol.-Gew. in Grammen in 2 l gel. Das wasserfreie Salz $C_3H_5KO_2$ entwickelt beim Lösen in W. + 3,02 Cal. Die Bildung des wasserfreien Salzes nach:

$C_3H_6O_2$ flüssig + KOH fest = $C_3H_5KO_2$ fest + H_2O fest + 24,44 Cal.

Letztere Zahl ist identisch mit der Bildungswärme des Kaliumacetats unter denselben Umständen. Die Neutralisationswärme:

$C_3H_6O_2 + NaOH = C_3H_5NaO_2 + H_2O$ . . . + 12,94 Cal.

Das durch Erhitzen auf 100° wasserfrei gemachte Na-Propionat ist zerfließlich und in W. sll. Es entwickelt beim Lösen (Mol.-Gew. in 4 l W.) + 3,05 Cal. Die Bildung des wasserfreien Salzes nach:

$C_3H_6O_2$ flüssig + NaOH fest = $C_3H_5NaO_2$ fest + H_2O fest + 21,27 Cal.

Unter denselben Umständen entwickelt das wasserfreie Na-Acetat bei seiner Bildung + 20,7 Cal., das Butyrat + 21,7 Cal. (Cr. **112**. 1136—37. 19/4.*].) Sachsse.

Timofejew, *Lösungswärme und Löslichkeit einiger organischen Säuren in Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol.* Die Lösungswärme der nachstehend genannten Säuren in verd. Lsg. (3—10%) bei 12—14° betrug:

	Methylalkohol	Äthylalkohol	Propylalkohol
Wasserfreie Oxalsäure . .	—0,87 Cal.	—1,27 Cal.	—1,88 Cal.
Krystallwasserhaltige Oxals.	—5,21 „	—5,56 „	—6,60 „
Bernsteinsäure	—4,54 „	—4,73 „	—4,98 „
Benzoësäure	—2,88 „	—2,74 „	—2,97 „
Zimmtsäure	—3,80 „	—3,70 „	—3,79 „
Salicylsäure	—2,51 „	—2,06 „	—2,56 „.

Die folgenden Zahlen geben, ausgedrückt in Molekülgrammen, die Mengen jeden Alkohols, welche nötig sind, um bei der gegebenen Temperatur 1 Molekül der Säure zu lösen.

	Temperatur	Methylalkohol	Äthylalkohol	Propylalkohol
Oxalsäure	—1°	7,75	9,65	15,4
„	+20	5,95	7,45	9,9
Bernsteins.	—1	35,1	50,7	93
„	+21,5	19	27	41
Benzoës.	+ 3	7,6	6,6	6,8
„	+21	5,5	4,9	5,0
Zimmts.	0	22,4	20,6	23,2
„	+19,5	16	14,6	16
Salicyls.	— 3	10,6	8,3	8,8
„	+21	6,9	5,6	6,1.

Für die einbasischen Säuren, Benzoësäure, Zimmtsäure u. Salicylsäure ist die molekulare Löslichkeit in allen drei Alkoholen nahe dieselbe, auch die Lösungswärmen liegen dicht nebeneinander. Indes ist die Löslichkeit in dem Äthylalkohol etwas größer, als in den anderen Alkoholen, u. gleichzeitig ist die Lösungswärme etwas kleiner. Allgemein bestehen Beziehungen zwischen der molekularen Löslich-

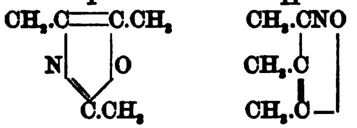
keit u. der Lösungswärme in der Weise, daſs eine Veränderung der ersteren eine Schwankung der letzteren aber im umgekehrten Sinne nach sich zieht. (Cr. **112.** 1137—39. [19/4.*].) Sachsse.

Organische Chemie.

Wyndham R. Dunstan u. **T. S. Dymond**, *Die Einwirkung von Alkalien auf die Nitroverbindungen der Paraffinreihe* (**89.** I. 67). Nitroäthan greift Alkalicarbonate in der Kälte unter Bildung von CO_2 und einer Alkaliverb. des Nitroäthans an, die auch bei Einw. von Nitroäthan auf Ätzalkalien entsteht. Bei der Erwärmung entsteht Alkalinitrit, Acetonitril u. eine neue Verb. von K. 170° u. E. 3,5°. Dieselbe ist eine schwache Base, welche unbeständige, durch W. zersetzbare Salze bildet. Das Quecksilberdoppelsalz hat die Formel $HgCl_2.C_6H_9NO$, das Golddoppelsalz die Formel $AuCl_3.C_6H_9NO$. Durch starke Säuren oder Alkalien wird der Körper selbst bei Erhitzung im geschlossenen Rohr nur wenig angegriffen. Permanganat oxydiert ihn zu Essigsäure und Oxalsäure. Bei Einw. von Reduktionsmitteln wird die Verb. nur langsam angegriffen, wobei NH_3, Essigsäure und sekundärer Butylalkohol entstehen. Wird eine gut gekühlte Lösung in wssr. Ä. mit Natrium behandelt, so entsteht ein Dihydrid $C_6H_{11}NO$, ein krystallinischer Körper vom F. 110°, der bei Erhitzung mit W. in Ammoniumacetat u. Äthylmethylketon zerfällt.

Die Rkk. beweisen, daſs der Körper weder ein Pyridin-, noch ein Pyrolderivat, noch ein Ketocyanid ist, machen es aber wahrscheinlich, daſs ihm die Konstitution eines Trimethyloxazols (I) oder Trimethylisoxazols (II) zukommt. Das aus Brommethylmethyketon u. Acetamid dargestellte Trimethyloxazol erwies sich aber als verschieden von dem Körper C_6H_9NO; identisch mit ihm ist dagegen das aus Hydroxylamin u. Methylacetylketon dargestellte *Trimethylisoxazol.*

I II



Schwieriger als Nitroäthan wird Nitropropan durch Alkalien angegriffen; es entstehen dabei Propionitril, Alkalinitril u. *Triäthylisoxazol.* Sekundäres Nitropropan bildet Alkalinitrit, aber kein Isoxazol. Nitromethan bildet HCN, Alkalinitrit u. viel Harz, aber nicht das Isoxazol. (LChS. [7/5.*]; ChN. **63.** 242—43.) Bodländer.

L. Demont, *Krystallisierte Verbindung zwischen Natriumdisulfid mit Alkohol.* Bringt man ein Gemenge von fein gepulvertem Natriummono- u. -polysulfiden mit A. in Berührung, so nimmt derselbe nach u. nach eine gelbliche Färbung an, und gleichzeitig erfolgt Temperaturerhöhung. Das Gemenge wird dann auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt, wobei die Rk. lebhafter wird u. von selbst weiter geht. Nach dem Erkalten wird filtriert u. in das Filtrat Ä. gegossen, wobei augenblicklich ein Nd. entsteht. War der Ä. vollständig entwässert, so fällt der Nd. dicht, körnig oder auch flockig aus, war der Ä. dagegen nur teilweise trocken, so erscheinen schöne nadelförmige Krystalle neben der körnigen Ausscheidung. Jedenfalls muſs der Nd. rasch abfiltriert u. von der äther. Lsg. befreit werden, da er sehr leicht W. anzieht. Derselbe verliert über Schwefelsäure oder bei 100° etwas mehr als 40% seines Gewichtes u. besitzt dann die Formel $C_4H_8O_2.9Na_2S_2$. Mit Berücksichtigung der 40% Verlust beim Trocknen ist anzunehmen, daſs die ursprüngliche Verb. $Na_2S.C_4H_8O_2$ gewesen ist, welche beim Trocknen so viel A. verloren hat, daſs auf 9 Mol. Disulfid nur ein Molekül A. zurückgeblieben ist. (BPar. [3.] **5.** 743—45. 20/5.) Sachsse.

Carl Hell, *Über die aus dem Amylen des Fuselöles entstehende Pimelinsäure.* Vf. teilt die Resultate einer Unters. von Schad über diese Säure mit, welche aber schon in Fehling's Handwörterbuch im Artikel „Pimelinsäuren" und auſserdem in

SCHAD's Dissertation (Bern) enthalten sind, so daſs deren Mitteilung hier überflüssig erscheint. Vf. erörtert dann, was auch schon am angegebenen Orte geschehen, weshalb er die Säure für Trimethylbernsteinsäure hielt, u. teilt mit, daſs er, nachdem diese von ZELINSKY u. BESREDKA (91. I. 612) erhalten, seine Säure eher für Äthylmethylbernsteinsäure hält. Es sei wohl möglich, daſs auch, wenn das verwendete Amylen neben wenig Äthylmethyläthylen hauptsächlich Trimethyläthylen enthalten habe, doch nur ersteres mit KCN sich umgesetzt habe. Denn nach des Vfs. Erfahrungen wird der Austausch von Brom gegen andere Radikale um so schwieriger, je mehr Wasserstoffatome des Äthylens durch Alkyle ersetzt sind. Den von ZELINSKY und BESREDKA gerügten Analysenfehler für die sirupförmige Säure, $C_5H_{10}(COOH)_2$ (91. I. 613 ist irrtümlich $C_6H_{10}(COOH)$ gedruckt), giebt Vf. zu. (B. **24**. 1389—99. 25/4. [28/3.] Stuttgart. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

Carl Böttinger, *Zur Darstellung des Brenztraubensäureglycidäthers (Glykuvinsäure).* Nachdem E. ERHART u. K. JOWANOWITSCH unabhängig voneinander gezeigt haben, daſs das Pyruvin SCHLAGDENHAUFFEN's mit der Glykuvinsäure Vf's. identisch ist, giebt Vf. zu, die Zus. der Verb. falsch gedeutet zu haben. — Die Darst. derselben gelingt, wenn man 5 g fein zerriebenes $KHSO_4$ in einem Kölbchen mit 2,5 ccm Brenztraubensäure u. mit 2,5 ccm eingedicktem Glycerin kurze Zeit direkt über kleiner Flamme erhitzt u. die erkaltete, zerkleinerte M. mit Ä. u. darauf mit sd. A. auszieht. Beim Berühren des Ätherrückstandes oder des konz. Alkoholextraktes mit dem gleichen Volum W. verwandelt sich die ölige M. plötzlich in groſse schillernde Blätter des reinen Glycidäthers. (A. **263**. 246—7. 3/4. [8/3.].) HEFELMANN.

Carl Böttinger, *Zur Oxydation der Aniluvitoninsäure.* Vor Jahren hatte Vf. gezeigt (B. **15**. 133), daſs Aniluvitoninsäure bei der Oxydation mit $KMnO_4$ dieselbe Pyridintricarbonsäure liefere, welche Vf. nach dem gleichen Verfahren aus Uvitoninsäure erhalten hatte. DÖBNER und v. MILLER (B. **15**. 3077; **19**. 1195) fanden dagegen, daſs Chinaldin nach ihrer Oxydationsweise Acetanthranilsäure u. Oxalsäure giebt, u. stellen aus α-Alkylcinchoninsäuren nur Anthranilsäurederivate dar. Bei Wiederholung seiner früheren Verss. fand Vf. seine Angaben bestätigt. Zur Darst. der Pyridintricarbonsäure l. man 5 g salzsaure Aniluvitoninsäure in W., setzt 5 ccm konz. NaOH-Lsg. zu u. oxydiert sehr allmählich mit einer Lsg. von 7 g $KMnO_4$ in $^1/_2$ l. W. Nach dem vierten Tage tritt die Oxydation ein u. ist in 14 Tagen beendet. Man stellt das unl. Cu-Salz dar, entkupfert dieses mit H_2S, fällt die Säure mit $Ba(OH)_2$ u. gewinnt aus dem Ba-Salze die reine Säure. Acetanthranilsäure hatte sich nicht gebildet. (A. **263**. 246—48. 3/4. [8/3.].) HEFELMANN.

T. Purdie und **W. Marshall**, *Die Addition der Elemente des Alkohols zu den Äthern ungesättigter Säuren.* Bei der Einw. von Alkoholen in Ggw. von Natriumalkylat auf Fumar- u. Maleïnsäureäther werden die Elemente des A. addiert. Die Vff. untersuchten die entstehenden Prodd. und prüften, ob auch die Äther anderer ungesättigter Säuren ähnliche Additionsprodukte bilden.

Bei der Einw. kleiner Mengen Natriummethylat in der Kälte auf ein Gemisch von Methylalkohol und Fumarsäuremethyläther wird der letztere fast vollständig in *Methoxybernsteinsäuremethyläther* umgewandelt, welcher in langen, gut ausgebildeten Krystallen vom F. 28° krystallisiert. Identisch mit diesem ist das aus Maleïnsäuremethyläther entstehende Prod. Durch Einwirkung von alkoh. NH_3 entsteht daraus *Methoxysuccinamid*, F. 175°. Läſst man die Einw. von Natriummethylat auf das Alkoholäthergemisch in der Wärme vor sich gehen, so entsteht eine amorphe Verb. $C_{11}H_{12}O_7$, die aus zwei Molekülen Methoxybernsteinsäureäther durch Entziehung von 3 Mol. Methylalkohol hervorgeht.

Läſst man kleine Mengen Natriummethylat auf ein Gemisch von Akrylsäure-

methyläther und Methylalkohol einwirken, so wird *Methoxypropionsäuremethyläther* erhalten.

Aus den Methyl- und Äthyläthern der Crotonsäure entstehen bei der nämlichen Rk. Ä. der *Methoxy-* u. *Äthoxybuttersäure.* Die Salze dieser Säuren sind amorph, die Säureamide sind krystallinisch; das *Methoxybutyramid* hat F. 69°, die Äthoxyverb. F. 75°. Auch Methakrylsäureäthyläther scheint die Elemente des A. addieren zu können; es sind aber reine Prodd. noch nicht erhalten worden.

Keine Additionsprodd. bilden die Äthyläther der Angelika- und Allylessigsäure, die Methyl- u. Äthyläther der Zimmtsäure, der o-(β)-Äthylkumarsäureäthyläther und der Phenylpropiolsäureäthyläther. Die Ursache der Verschiedenheit in der Fähigkeit unter der Einwirk. von Natriumalkylaten die Elemente der A. zu addieren, konnte bisher noch nicht sicher ermittelt werden. (LChS. [7/5.*]; ChN. **63.** 244—45.)

BODLÄNDER.

P. Th. Müller, *Einwirkung der Säurechloride auf Natriumcyanessigäther.* HALLER hat gezeigt, daß die Natriumcyanessigäther, $CHNa(CN)CO_2R$, mit den Chloriden einbasischer Säuren β-Ketonverbb. von der Form $R'.CO.CH(CN)CO_2R$ geben, welche sich als wirkliche Säuren verhalten. Derselbe hat ferner dargethan, daß die cyanierten β-Ketonäther, welche ein aromatisches Radikal enthalten, sich unter dem Einflusse sd. W. in ein cyaniertes Keton u. CO_2 spalten:

$$R.CO.CH(CN)CO_2.C_2H_5 + H_2O = R.CO.CH_2.CN + C_2H_5.OH + CO_2.$$

Durch die Behandlung der cyanierten Ketone mit salzsäurehaltigem A. hat HALLER eine allgemeine Methode zur Synthese der β-Ketonsäuren gefunden:

$$R.CO.CH_2.CN + C_2H_5.OH + HCl + H_2O = R.CO.CH_2.CO_2.C_2H_5 + NH_4Cl.$$

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist es nun, die Einw. der Chloride zweibasischer Säuren auf die Cyanessigäther zu untersuchen. Vf. ließ Succinyl- u. Phtalylchlorid einwirken. Betrachtet man dieselben als unsymmetrisch, so lassen sich die Rkk. folgendermaßen darstellen:

$$\text{I.}\quad \begin{matrix}CH_2.CCl_2\\|\\CH_2.CO\end{matrix}\!\!>O + 2CHNa(CN)CO_2.C_2H_5 = 2NaCl + CH_2(CN)CO_2.C_2H_5 + \begin{matrix}CH_2-C{=}C<^{CN}_{CO_2.C_2H_5}\\|\quad\;\; >O\\CH_2.CO\end{matrix}$$

$$\text{II.}\quad C_6H_4<^{CCl_2}_{CO}>O + 2CHNa(CN)CO_2.C_2H_5 = 2NaCl + CH_2(CN)CO_2.C_2H_5 + C_6H_4<\begin{matrix}C{=}C<^{CN}_{CO_2.C_2H_5}\\>O\\CO\end{matrix}.$$

Der nach Gleichung I entstehende *Succinocyanessigäther* ist ein vollständig weißer, krystallinischer Körper, l. in Chlf., welcher bei 125—126° schm. Der *Phtalocyanessigäther* (Gleichung II) ist ebenfalls eine weiße, bei 175° unter Zers. schm. Substanz. Unter der Einw. sd. W. zers. sich beide Körper leicht in Bernsteinsäure, resp. Phtalsäure u. in Cyanessigäther. Bei verlängertem Kochen zerfällt der letztere ebenfalls unter Entwickelung von CO_2 u. Bild. von Ammoniumacetat. Wahrscheinlich bildet sich als Zwischenprod. Acetonitril. Diese Verbb. verhalten sich also bei Ggw. von W. nicht wie die von HALLER erhaltenen, welche sich in ein cyaniertes Keton u. CO_2 spalten. (Cr. **112.** 1139—41. [19/5.*].) SACHSSE.

K. Thümmel und **W. Kwasnik**, *Chemische Untersuchung des fetten Öles von Schleichera trijuga, Willd. (Makassaröl).* Die von dem erstgenannten, inzwischen verstorbenen, Vf. begonnene Arbeit ist von KWASNIK abgeschlossen worden. Das

Makassaröl (vgl. über dasselbe auch **89**. II. 154) wurde teils von GEHE u. Co. bezogen, teils aus den Cotyledonen durch Pressen oder durch Extraktion mit PAe. gewonnen. Von den Samen sind 45% Schale, 55% Cotyledonen, die Reinasche der trockenen Samen beträgt 1,55% u. enthält 7,22% P_2O_5. Der Fettgehalt der Cotyledonen ist 65,4%. Von dem Öl schmilzt ein Teil bei 21—22°, der Rest bei 28°; die freien Fettsäuren von 1 g Fett wurden durch 0,06238 g KOH neutralisiert und bestehen aus Ölsäure, deren Gehalt demnach 3,14% ist. Die Verseifungszahl des Fettes ist 238,5, die HEHNER'sche Zahl 90,6, die Jodzahl 47,79 bei gepreßtem, 53,46 bei extrahiertem Fett. Der Glyceringehalt ist 6,32%. Von flüchtigen Fettsäuren wurde Essigsäure, von nichtflüchtigen Öl-, Palmitin- u. Arachinsäure nachgewiesen. Bei der Destillation der flüchtigen Fettsäuren entwickelte sich Blausäure, die zum Teil in Ameisensäure überging. Oxysäuren enthält das Öl nicht.

Die Ggw. von Blausäure, von der 0,6164% in den Cotyledonen gefunden wurden, ließ auf die Anwesenheit von *Amygdalin* schließen, dessen Menge aus dem HCN-Gehalt auf 9,99% berechnet wurde. Es war aber auf keine Weise möglich, das Amygdalin in Substanz zu erhalten. Daß aber solches zugegen sei, ergab sich daraus, daß auch dessen übrige Zersprodd., Traubenzucker u. Benzaldehyd, isoliert werden konnten. Außerdem konnte auch noch die Anwesenheit von Rohrzucker in den Samen nachgewiesen werden. (Ar. **229**. 182—97; Breslau, pharmaz. Inst. d. Univ.)

BODLÄNDER.

J. W. Brühl, *Über die Beziehungen zwischen den spektrometrischen Konstanten und der chemischen Konstitution des Epichlorhydrins, des Acet- und Paraldehyds und des Benzols.* Die Molekularrefraktion u. -dispersion des Acetaldehyds u. Paraldehyds ist in guter Übereinstimmung mit der diesen Verbb. zugeschriebenen Konstitution (beob. für die α-Linie 11,50 u. 0,31, 32,40 u. 0,71; ber. 11,47 u. 0,308, 32,39 u. 0,702). Die optischen Konstanten des Epichlorhydrins entsprechen dem Strukturschema $CH_2Cl—CH—CH_2$ (CH und CH_2 über O verbunden), indem sich bei 161° $n_\alpha = 1,43736$, $D = 1,1848$ und somit die Molekularrefraktion = 20,47 ergiebt, während die Berechnung 20,38 liefert. — Vf. weist schließlich darauf hin, daß die optischen Verhältnisse vorzugsweise zur Ermittelung des Saturationszustandes der Verbb. anwendbar sind, nicht aber zur Unters. der sogen. „Spannungszustände", welche auf das refraktometrische Verhalten von geringem Einflusse, von großem aber auf das thermochemische sind. Aus dem optischen Verhalten des Benzols muß geschlossen werden, daß die Äthylenbindung u. die „zentrisch-potentielle" optisch gleichwertig sind. (B. **24**. 656—68. Heidelberg.)

NERNST.

Le Bel, *Doppelsalze der Chloroplatinate der Ammoniakbasen.* Während viele Chloroplatinate sich nicht miteinander verbinden können, bestehen solche Doppelsalze zu gleichen Molekülen zwischen den Chloroplatinaten von Tripropyl- und Triäthylamin, Dimethyl- und Methylpropylamin, Dimethyl- u. Dipropylamin. Ein anderes, sehr bemerkenswertes Doppelsalz besteht aus 1 Mol. Äthylamin- u. 3 Mol. Äthylpropylaminchloroplatinat. Hieraus folgt, daß das Krystallmolekül der einfachen Salze nach Analogie mit den Doppelsalzen mindestens 4 Mol. Chloroplatinat enthält. (BPar. [3.] **5**. 723. 20/5. [24/4.*].)

SACHSSE.

Hanriot, *Einwirkung des Hydroxylamins auf die Ketonitrile.* In einer früheren Arbeit hat Vf. zusammen mit BOUVEAULT ein allgemeines Verfahren zur Darst. von Ketonitrilen und die Einw. verschiedener Amine auf diese Verbb. beschrieben. Die Einw. von Hydroxylamin auf eine dieser Verbb. veranlaßte die Entstehung einer neuen Klasse von Verbindungen der *Amidoisoxazole*. Das Propionylpropionitril, $CN.CH(CH_3).CO.C_2H_5$ l. sich leicht in Kali u. scheidet sich aus der Lsg., wenn das Kali konz. war, in Form der Kaliverb. C_6H_8KNO ab. Behandelt man die Kaliverb.

mit Hydroxylaminchlorhydrat, so bleibt die Lösung, wenn man jede Temperaturerhöhung vermeidet, vollständig klar und enthält wahrscheinlich das entsprechende Oxim. Durch einen Überschufs von Kali oder durch Wärme trübt sich indes die Lsg. u. bedeckt sich mit einer öligen Schicht, welche das *Methyläthylamidoisoxazol* ist. Man dekantiert dieselbe ab, erschöpft die alkal. Lsg. noch zweimal mit Ä., vereinigt den Verdampfungsrückstand desselben mit dem Öle, erhitzt $^1/_2$ Stde. auf dem Wasserbade, läfst abkühlen und setzt am besten einen Krystall aus früheren Darstellungen hinzu, wodurch man eine krystallinische Masse erhält. Hat man einen solchen Krystall nicht, so l. man die ölige Schicht in wasserfreiem Ä., sättigt die Lsg. mit HCl, wäscht das Prod. mit Ä., zers. mit Kali u. zieht dann mit Ä. aus. Durch Verdampfung der äther. Lösung erhält man die Verb. ebenfalls, u. zwar in langen Nadeln krystallisiert, welche bei 44° schm. und leicht überschmolzen bleiben. Zus. $C_6H_{10}N_2O$. Die Verb. kann im Vakuum destilliert werden u. sd. unter 20 mm bei 180°, läfst man aber die Temperatur steigen, so erhält man unter lebhafter Rk. eine bei 280° schm. Verb., welche in den meisten organischen Lösungsmitteln unl. ist u. dieselbe Zus. wie das Amidoisoxazol besitzt. Diese Rk. scheint für die Verbb. dieser Reihe allgemein zu sein. Das Chlorhydrat des Amidoisoxazols, $C_6H_{10}N_2O.HCl$, bildet lange, in W. u. A. l., in Ä. unl. Nadeln. Läfst man die wss. Lsg. an der Luft stehen, so schwärzt sie sich durch Oxydation, mit Platinchlorid versetzt, entsteht Chlorplatinammonium u. Oxydationsprodukte des Amidoisoxazols. Mit Chloracetyl erhält man aus dem Amidoisoxazol das bei 161° schm. krystallinische Acetylderivat, $C_6H_9N_2O(C_2H_3O)$, welches leicht in seine Komponenten zerfällt.

Das Amidoisoxazol reduziert in saurer Lsg. augenblicklich K-Permanganat und giebt gelbe Krystalle. Besser wendet man aber zu deren Darst. Natriumnitrit an. Die Zus. derselben ist $(C_6H_8N_2O)_2O$, wonach die Verb. als Oxyazoverb. des vorigen Amins betrachtet werden mufs. Sie bildet grofse gelbe Krystalle, welche bei 65—66° schm. u. bei etwas höherer Temperatur explodieren, l. in A. u. Ä., unl. in Säuren, l. in Alkalien unter Rotfärbung. Löst man die Verb. in Ammoniak, und leitet man dann H_2S ein, so entfärbt sich die anfangs rote Verbindung. Der beim Verdampfen bleibende Rückstand wird aus W. umkrystallisiert, u. man erhält verfilzte Nadeln, welche bei 150° schm. u. die Zus. $C_{12}H_{18}N_4O_2$ haben. Die Verb. ist also die entsprechende Hydrazoverb., welche durch Oxydationsmittel leicht in die beschriebene Azoxyverb. umgewandelt wird.

Brom verbindet sich leicht mit dem Amidoisoxazol zu $C_6H_{10}N_2OBr_2$, welches sehr unbeständig ist u. mit einer Spur W. nach der Gleichung:

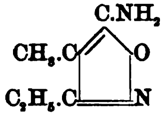
$$C_6H_{10}N_2OBr_2 + H_2O = NH_4Br + C_6H_8BrNO_2$$

zerfällt. Das so entstehende *Bromoxazolon* bildet bei 41° schm., nicht ohne Zers. destillierende Krystalle. Unter etwas anderen Verhältnissen erhält man eine bei 92° schm. Verb., auf welche Vf. bei anderer Gelegenheit zurückkommen wird.

Die Einw. von Hydroxylamin auf Propionylpropionitril mufs zuerst das Oxim $CN.CH(CH_3).C(NOH).C_2H_5$ geben. Letzteres fixiert zunächst ein Mol. W., um sich in ein Oximamid umzuwandeln:

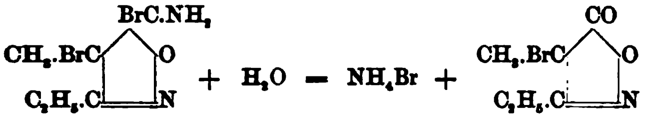
$$CN.CH(CH_3).C(NOH).C_2H_5 + H_2O = CO.NH_2.CH(CH_3).C(NOH).C_2H_5,$$

u. dieses verliert seinerseits ein Mol. W. u. giebt Methyläthylamidoisoxazol:

$CO.NH_2.CH(CH_3).C(NOH).C_2H_5$ =  + H_2O.

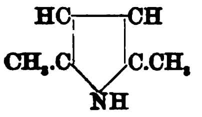
Man versteht, dafs diese Verb. nicht mehr in Alkalien l. ist, da sie keinen substituierbaren H mehr enthält, dafs sie aber wegen der NH_2-Gruppe schwach basische

Eigenschaften hat. Die Bromverb. $C_6H_{10}N_2OBr_2$ und das Bromoxazolon sind dann durch folgende Formeln auszudrücken:

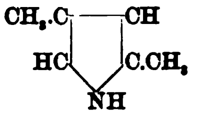


Der Mechanismus der Rk. beruht also auf dem Austritt eines H-Atoms aus der $CH(CH_3)$-Gruppe des Oxims. Ist demnach dieses H-Atom durch Methyl oder Äthyl substituiert, so wird die Umwandlung nicht mehr stattfinden. Um den Beweis hierfür zu geben, ging Vf. von dem Methylpropionylpropionitril aus. Dasselbe l. sich in Kali viel schwerer als sein nächst niederes Homologes, die Lsg. wird aber auch in der Wärme nicht durch Hydroxylaminchlorhydrat gefällt und enthält das Oxim $CN.C(CH_3)_2.C(NOH).C_2H_5$, welches der Umwandlung nicht fähig ist. (BPar. [3.] 5. 773—79. 20/5.) SACHSSE.

C. U. Zanetti, *Neue Methode zur Bestimmung der Konstitution der Homologen des Pyrrols*. Die Unters. von CIAMICIAN und ZANETTI über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Pyrrole (91. I. 918) hat dargethan, daſs diese Substanzen sich in die Oxime der entsprechenden γ-Diketone umwandeln. Die Rk. bietet ein Mittel, um die höheren Pyrrole, namentlich in Isomeriefällen voneinander zu unterscheiden, da die verschiedenen Isomeren notwendig die Bildung von Produkten hinreichend verschiedener Natur veranlassen. Z. B. geben die beiden Dimethylpyrrole, deren Konstitution mit Sicherheit bekannt ist, das $\alpha\alpha'$-Dimethylpyrrol und das $\alpha\beta'$-Dimethylpyrrol:



und



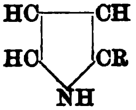
Oxime von folgender Konstitution:

$$CH_3.C(NOH){-}CH_2{-}CH_2{-}C(NOH).CH_3$$
$$CH(NOH){-}CH(CH_3){-}CH_2{-}C(NOH).CH_3,$$

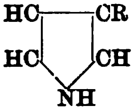
nämlich das Acetonylacetondioxim u. das Dioxim des Aldehyds der α-Methyllävulinsäure. Um die Umwandlung der Pyrrole in Oxime als Mittel für die Unters. der Stellung der in ihnen enthaltenen Alkoholradikale anzuwenden, ist es notwendig ein Mittel zu finden, welches die Natur der Dioxime zu erkennen gestattet, um daraus die Konstitution des umgewandelten Pyrrols ableiten zu können. Zu diesem Zweck genügt es, aus dem Oxim die entsprechenden Keton- u. Aldehydverbb. darzustellen, was bisher nicht möglich war. Vf. hat indes gefunden, daſs in vielen Fällen die γ-Dioxime durch Kochen mit Kali die zweibasischen Säuren oder die entsprechenden Ketonsäuren geben. Kocht man das gewöhnliche Benzaldoxim mit Kali, so erhält man Benzoësäure, augenscheinlich mit intermediärer Bildung von Cyanphenyl, ferner geben die Oxime des Acetons u. Acetophenons bei derselben Behandlung die bezüglichen Ketone. Wendet man die Rk. auf die aus dem Pyrrol entstehenden Dioxime an, so erhält man Resultate, welche Vf. hier nur kurz angeben will, indem er sich die ausführlichere Mitteilung vorbehält.

Behandelt man in der Wärme mit 30%-iger Kalilauge das Prod. aus der Einw. von Pyrrol mit Hydroxylamin, nämlich das Succindialdoxim, so erhält man Bernsteinsäure. Das aus dem $\alpha\beta'$-Dimethylpyrrol dargestellte α-Methyllävulinoxim giebt bei gleicher Behandlung α-Methyllävulinsäure, welche unter dem Namen der β-Acetoisobuttersäure schon durch Einw. von HCl auf den Ä. der β-Methylacetylbernsteinsäure von BISCHOFF erhalten wurde.

Das Verhalten der Oxime gegen Alkalien verdient eine genauere Unters., da es ein Mittel darbietet, um die Stellung der Alkoholradikale zu entscheiden, welche im Pyrrol den Wasserstoff ersetzen. Es ist augenscheinlich, daſs die monosubstituierten Pyrrole, welche das Alkoholradikal in der α-Stellung enthalten, Ketonsäuren von der folgenden Form erzeugen:

 giebt $COOH-CH_2-CH_2-CO.R$,

während die Pyrrole, in welchen das Alkoholradikal eine β-Stellung einnimmt, zu monosubstituierten Bernsteinsäuren führen müssen:

 giebt $COOH-CH_2-CHR-COOH$.

(RAL. **7**. 344—46. [19/4.*].) SACHSSE.

D. Tivoli, *Dehydracetsäure*. Auf Veranlassung PATERNO's hatte Vf. eine Arbeit über die Konstitution dieser Säure begonnen, die indes unterbrochen werden muſste. Obwohl inzwischen die Arbeit von FEIST (**90**. II. 47) erschien, hält es Vf. doch für nützlich, seine Versuche mitzuteilen, da sie zu einem unerwarteten Ergebnis führten. Destilliert man Dehydracetsäure mit gebranntem Kalk, so erhält man ein Prod., welches der fraktionierten Dest. unterworfen, zunächst Aceton, dann Mesityloxyd lieferte. Aus dem höher sd. Anteile lieſs sich *p-m-Xylenol* erhalten, welches JACOBSEN (B. **11**. 28; **17**. 161) bereits auf anderem Wege dargestellt hat. Die Entstehung eines Körpers, welcher zur aromatischen Reihe gehört, aus der Dehydracetsäure läſst sich nur schwer aus der Formel von HAITINGER oder von FEIST erklären, und es schien daher nicht unwahrscheinlich, daſs das Xylenol seinen Ursprung aus der Kondensation des gleichzeitig entstehenden Acetons ableiten könne. Vf. hat daher die Einw. von Kalk auf Aceton untersucht, ohne indes bis jetzt unter den Prodd. das vermutete Xylenol sicher entdecken zu können. (Gz. **21**. 414—20. 15/4..[Januar.] Palermo, chem. Inst. d. Univ.) SACHSSE.

G. Bertrand, *Konstitution des Xylits und der Xylose*. In seiner früheren Arbeit hat Vf. gezeigt, daſs die Xylose durch Aufnahme von Wasserstoff einen A. giebt, der nach seinen bisher untersuchten Verbb. fünfatomig sein muſs. Die Darst. des Nitroxylits, $C_5H_7(NO_3)_5$, bestätigt diese Auffassung. Diese Verb. bildet einen farblosen Sirup, der schwerer als W., in diesem unl. ist und unter einem Hammerschlage explodiert. Bei Einw. von Jodwasserstoff giebt der Xylit ein Amyljodid, $C_5H_{11}J$, welches wie das Äthylpropyljodid unter teilweiser Zers. bei 146° sd. Schreibt man die Formel der Xylose $CH_2.OH-CH.OH-CH.OH-CH.OH-C.OH$, so muſs man die des Xylits schreiben $CH_2.OH-CH.OH-CH.OH-CH.OH-CH_2OH$. Die demselben entsprechenden Jodide würden dann die folgenden drei sein:

$$CH_2J-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 \qquad CH_3-CHJ-CH_2-CH_2-CH_3$$
$$CH_3-CH_2-CHJ-CH_2-CH_3.$$

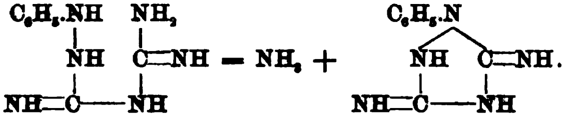
Von denselben wurde nur das zweite erhalten und aus diesem das Methylpropylcarbinol, $CH_3-CH.OH-CH_2-CH_2-CH_3$, K. 119° dargestellt. (BPar. [3] **5**. 740—42. 20/5.) SACHSSE.

E. Merck, *Rohrzucker aus der Ipekakuanhawurzel*. Bei der Darst. von Emetin aus der Ipekakuanhawurzel wurden etwa 5°/$_0$ eines Körpers erhalten, der sich nach der Zus. und seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften als Rohrzucker charakterisierte. (Ar. **229**. 169—70; Darmstadt.) BODLÄNDER.

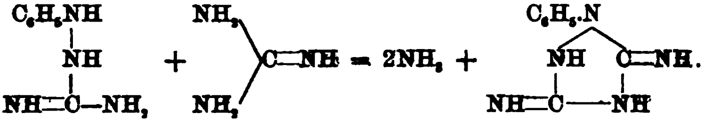
G. Pellizzari, *Guanidin.* Das Dicyandiamid giebt viele Rkk., deren Prodd. eine nunmehr unzweifelhaft bekannte Konstitution besitzen. Unter denselben befindet sich das Diguanid und die substituierten Diguanide, z. B. das Phenyldiguanid, welche man durch Behandlung des Dicyandiamids mit Chlorammonium, bezw. mit Anilinchlorhydrat erhält. Behandelt man das Dicyandiamid mit Phenylhydrazinchlorhydrat, so bildet sich kein analoges Produkt, welches das Anildiguanid, NH : C(NH.NHC$_6$H$_5$).NH.C(NH$_2$)NH, sein würde, sondern man gelangt zu einer Verb., welche ein Mol. Ammoniak weniger enthält, nach der Gleichung:

$$C_2H_4N_4 + NH_2.NHC_6H_5 = NH_3 + C_8H_9N_5.$$

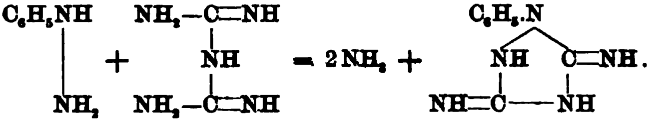
Es ist indes wahrscheinlich, daſs sich als Zwischenprodukt das Anildiguanid bildet, u. daſs aus diesem durch Abscheidung von Ammoniak die Verb. $C_8H_9N_5$ entsteht. In diesem Falle muſs das Ammoniak aus der NH$_2$-Gruppe und dem Wasserstoff einer der NH-Gruppen hervorgehen. Von den letzteren ist unzweifelhaft die NH-Gruppe des Phenylhydrazins am geeignetsten:



Die Verb. verhält sich in der That wie ein Phenylderivat eines stickstoffhaltigen fünfeckigen Ringes, indem sie diejenige Beständigkeit zeigt, welche in ähnlichen Ringen bekannt ist. Auch eine andere Rk., welche zu derselben Verb. $C_8H_9N_5$ führt, spricht zu gunsten des Anildiguanids als Zwischenprodukt. Bekanntlich bildet sich das Diguanid auch bei der Einw. des Cyanamids auf Guanidin. Dieselbe Rk muſs auch bei einem substituierten Guanidin eintreten, und das Anilguanidin müſste daher Anildiguanid liefern, statt dessen entsteht aber unter Abspaltung von Ammoniak die Verb. $C_8H_9N_5$. Zu derselben Verb. führt ferner direkt die Einw. des Anilguanidins auf Guanidincarbonat:



Endlich entsteht die Verb. $C_8H_9N_5$ durch Einw. von Phenylhydrazin auf Diguanid:



Die Konstitution der Verb. $C_8H_9N_5$, die nach vier verschiedenen Synthesen erhalten wurde, ist sonach mit groſser Wahrscheinlichkeit festgestellt. Zur gröſseren Bestätigung hat Vf. noch eine andere Rk. angestellt, welche die Frage definitiv löst. Er lieſs das Chlorhydrat von Äthylphenylhydrazin auf Dicyandiamid einwirken und erhielt Äthylanildiguanid. Hierdurch bestätigt sich das, was oben über das wahrscheinliche Auftreten des Anildiguanids als Zwischenprod. und über die Abstammung des abgeschiedenen Ammoniaks gesagt wurde. (RAL. 7. 351—54. [19/4.*].) SACHSSE.

G. Pellizzari, *Anilguanidin.* (Gz. 21. 330—40; C. 91. I. 659.) ARENDT.

J. Emerson Reynolds, *Einige neue Additionsprodukte des Thiocarbamids, welche dessen Konstitution aufklären.* Gelegentlich seiner Untersuchungen über Siliciumverbb. hatte der Vf. eine Verb. des Thiocarbamids mit Siliciumtetrabromid erhalten, welche bei Behandlung mit Äthylalkohol unter anderen Verbb. auch die

schön krystallisierende, $(H_4N_2CS)_4H_4NBr$, lieferte. Dieselbe Verb. wurde auch direkt aus den Komponenten dargestellt (88. 1606). Dieser Körper u. eine Reihe ähnlicher wurden näher untersucht u. es ergab sich dabei folgendes. Thiocarbamid verbindet sich mit NH_4Br, NH_4Cl, NH_4J bei dem K. des A. unter Bild. von Verbb. des Typus $(H_4N_2CS)_4H_4NR$. Es wurden keine Verbb. dabei erhalten, die weniger als 4 Mol. Amid auf ein Mol. des Ammonsalzes enthielten. Methyl-, Äthyl-, Allyl-, Phenyl-, Diphenyl- u. Acetylphenylthiocarbamid bilden beim K. des A. mit NH_4Br keine Verbb. Mit Tetraäthylammoniumbromid u. -jodid verbindet sich Thiocarbamid zu den gut krystallisierten Verbb. $(H_4N_2CS)_2(C_2H_5)_4NR$; es wurde niemals dabei ein Körper erhalten, der mehr als 2 Mol. Amid auf 1 Mol. des Tetraäthylammoniumsalzes enthielt. Mit Diäthylammoniumbromid entsteht nur die Verb. $(H_4N_2CS)_2(C_2H_5)_2H_2NBr$. Mit Triäthylammoniumbromid werden die Verbb. $(H_4N_2CS)_2(C_2H_5)_3HNBr$ u. $(H_4N_2CS)_3(C_2H_5)_3HNBr$ gebildet. Mit Methylammoniumbromid tritt Thiocarbamid zu der Verb. $(H_4N_2CS)_4(CH_3)H_3NBr$ zusammen, welche der entsprechenden Bromammoniumverb. sehr ähnlich ist, aber einen um 34° niedrigeren F. besitzt. Mit Äthylammoniumbromid konnte keine Verb. dargestellt werden; werden die beiden Körper im Druckrohre mit A. auf 135° erhitzt, so entstehen Äthyloxyd u. *Tetrathiocarbamidammoniumbromid*. Der Vf. glaubt, dafs diese Thatsachen nicht mit der Ansicht in Einklang zu bringen seien, dafs das Thiocarbamid die Formel $C(NH_2)_2$ besitze, vielmehr müsse demselben die unsymmetrische Formel $HN:C(SH)NH_2$ zugeschrieben werden.

Von besonderem Interesse ist, dafs die Verb. $(N_2H_4CS)_4H_4NBr$ die Eigenschaft besitzt, in kleinsten Mengen zu einem Eikonogenentwickler gesetzt, direkt „reich gefärbte" positive Photographien zu geben. (LChS. [7/5.*]; ChN. 63. 243.) Bodl.

Emil A. Werner, *Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf substituierte Thiocarbamide; eine verbesserte Methode zur Darstellung aromatischer Senföle.* Bei Untersuchung der Einw. von Essigsäureanhydrid auf die aromatischen Diphenyl-, o-, m-, p-Ditolyl- u. m-Dixylylthiocarbamide ergab sich, dafs dabei keine Acetylderivate der Thiocarbamide gebildet wurden. Bei der Auflösung des Thiocarbamids in Essigsäureanhydrid findet Zers. in ein Anilid u. Senföl nach der Gleichung statt:

$$CS(NHR)_2 + (CH_3CO)_2O = CH_3.CONHR + R.NCS + CH_3.CO_2H.$$

Fast die theoretische Ausbeute an dem Senföle erhält man durch 5 Minuten langes Kochen; wenn man aber längere Zeit erhitzt, so geht wieder viel Senföl verloren infolge einer Nebenreaktion:

$$R.NCS + CH_3.CO_2H = CH_3.CONHR + COS.$$

Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf aliphatische Thiocarbamide entsteht zunächst ein acetyliertes Thiocarbamid; bei weiterem Erhitzen tritt eine kleine Menge Senföl auf, dessen Bild. von seiner Zerstörung durch die sekundäre Rk. begleitet ist. Das Schlufsprod. der längeren Erhitzung ist ein substituiertes Amid.

Acetyldibenzylthiocarbamid, $CS(NH.CH_2.C_6H_5)(NCH_2.CO.CH_2.C_6H_5)$, wurde aus Dibenzylthiocarbamid dargestellt; es krystallisiert aus A. in Säulen vom F. 93°. Die alkoh. Lsg. wird durch Kochen mit alk. Bleitartrat nicht entschwefelt. Mit $AgNO_3.2NH_3$ entsteht ein weifser Nd. Bei der Destillation zers. sich die Verb. teilweise u. es entsteht bei 175—180° ein an S reiches Öl, während das bei 180—190° übergehende Destillat zu einer festen M. erstarrt, die nach der Reinigung farblose Krystalle vom F. 60—61° bildet, welche von S frei sind. — Aus Essigsäureanhydrid u. Monobenzylthiocarbamid entsteht *Acetylbenzylthiocarbamid*, $CS(NH.CH_2.C_6H_5)(NH.CO.CH_3)$; es krystallisiert aus A. in dünnen, rhombischen Säulen vom F. 129—130°. Die alkoh. Lsg. wird beim Kochen mit alk. Bleilsg. entschwefelt u. giebt mit $AgNO_3.2NH_3$ einen weifsen Nd., der beim Stehen dunkel wird u. sich beim Kochen sofort

schwärzt. Bei der Destillation zers. sich der Thioharnstoff teilweise in $CH_3.CO.NCS$ u. Benzylamin, u. teilweise in Benzylthiocarbimid u. Acetamid. (LChS. [7/5.*]; ChN. **63.** 243—44.) BODLÄNDER.

Augustus E. Dixon, *Neue Benzylderivate des Thiocarbamids.* Das bisher als „Monobenzylthiocarbamid" beschriebene Prod. ist in Wirklichkeit *Benzylaminthiocyanat;* letzteres kann durch kurzes Erhitzen auf 150—160° in das isomere Thiocarbamid übergeführt werden. F. des symmetrischen *Dibenzylthiocarbamids* liegt nicht, wie früher angegeben, bei 114°, sondern bei 146—147°. Folgende Verbb. werden beschrieben: *Benzyl-o-tolylthiocarbamid,* $C_6H_5.CH_2.NH.CS.NH.C_6H_4.CH_3$, weiße, rhombische Säulen vom F. 138—139°, *Benzyl-m-tolylthiocarbamid,* glasige Rhomben, F. 113—114°, *Benzyl-p-tolylthiocarbamid,* glasige, rhombische Krystalle, F. 120—121°, *Benzyl-m-xylylthiocarbamid,* $C_6H_5.CH_2.NH.CS.NH.C_6H_3(CH_3)_2$, farblose, monokline Säulen, F. 84—85°, *Benzyl-α-naphtylthiocarbamid,* $C_6H_5.CH_2.NH.CS.NH.C_{10}H_7$, glimmerartige Rhomben, F. 172—173°, *Benzyl-β-naphtylthiocarbamid,* rhombische Tafeln, F. 165—166°, *Allylbenzylthiocarbamid,* $C_6H_5.CH_2.NH.CS.NH.C_3H_5$, farblose, rhombische Krystalle, F. 93—94°, wird durch Erhitzen mit HCl auf 100° umgewandelt in *Benzylpropylen-ψ-thiocarbamid,* $CH_3.\underset{CH_2-N}{CH-S}{>}C.NH.CH_2.C_6H_5$, weiße Säulen, F. 65—66°, *Acetylbenzylthiocarbamid,* $C_6H_5.CH_2.NH.CS.NH.CH_3.CO$, dünne Tafeln, F. 128—129°, *Benzylmethylphenylthiocarbamid,* $C_6H_5.CH_2.NH.CS.N(CH_3)(C_6H_5)$, weiße Säulen, F. 84—85°, *Methylphenylbenzylthiocarbamid,* $CH_3.NH.CS.N(C_6H_5)(CH_2.C_6H_5)$, weiße Säulen, F. 120—121°, *Benzyläthylphenylthiocarbamid,* $C_6H_5.CH_2.NH.CS.N(C_2H_5)(C_6H_5)$, lange, dünne, schiefe Säulen, F. 90—91°, *Äthylbenzylphenylthiocarbamid,* $C_2H_5.NH.CS.N(C_6H_5)(CH_2.C_6H_5)$, kurze, dicke, rechtwinkelige Säulen, F. 90,5—91°, *Benzylphenylbenzylthiocarbamid,* $C_6H_5.CH_2.NH.CS.N(C_6H_5)(C_6H_5.CH_2)$, weiße, zugespitzte Säulen, F. 102—103°, u. *Benzylpiperidylthiocarbamid,* $C_6H_5.CH_2.NH.CS.N:C_5H_{10}$, wachsartige Säulen, F. 85—88°. (LChS. [7/5.*]; ChN. **63.** 245.) BODLÄNDER.

Emil A. Werner, *Einwirkung von Phenylthiocarbimid auf Essigsäure.* Veranlaßt durch die Arbeit von CAIN u. COHEN (**91.** I. 1038) teilt der Vf. seine bisher erhaltenen Ergebnisse über die Rk. mit. Auch der Vf. ist der Ansicht, daß dabei Diacetanilid nicht gebildet wird, hält aber den Verlauf der Rk. für einen anderen, als ihn CAIN und COHEN auffassen. Sehr deutlich ist der Einfluß des W. auf die Natur der Umsetzung. Wird reine wasserfreie Essigsäure mit Phenylthiocarbimid in Rk. gebracht, so erfolgt die Umsetzung bei 130—140° quantitativ nach der Gleichung:

$$C_6H_5NCS + CH_3.CO_2H = CH_3CONHC_6H_5 + COS.$$

Enthält die Säure W., so entstehen als Prodd. einer Nebenreaktion:

$$2C_6H_5NCS + 3H_2O = CO(NHC_6H_5)_2 + CO_2 + 2H_2S,$$

CO_2, H_2S u. Diphenylharnstoff. Bei 160—170° verschwindet der Diphenylharnstoff, indem er sich mit Essigsäure nach der Gleichung umsetzt:

$$CO(NHC_6H_5)_2 + 2CH_3.CO_2H = 2CH_3CONHC_6H_5 + CO_2 + H_2O.$$

Bis zu welchem Grade diese Nebenreaktionen die Hauptreaktion beeinflussen, hängt von der Menge des W. in der Säure ab.

In ähnlicher Weise reagieren Propionsäure u. Phenylthiocarbimid; mit Ameisensäure findet eine Nebenreaktion statt, die von der Ggw. von W. unabhängig zu sein scheint. (LChS. [7/5.*]; ChN. **63.** 245—46.) BODLÄNDER.

Heinrich Klinger u. **Otto Standke**, *Über die Einwirkung des Sonnenlichtes auf organische Verbindungen.* Das Benzochinon verhält sich bei der Insolation

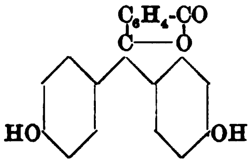
Aldehyden gegenüber vollkommen anders, wie das Phenanthrenchinon; während letzteres hierbei nur reduziert u. esterifiziert wird (89. I. 103):

$$C_{14}H_8O_2 + C_6H_5.CHO = C_{14}H_8(OH)(O.OC.C_6H_5),$$

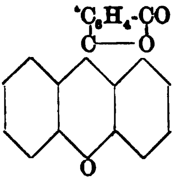
findet bei ihm Reduktion u. Kondensation statt. Benzochinon (5 g) mit Benzaldehyd (10 ccm) in zugeschmolzenen Röhren dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt, treten bald in Rk., u. es resultieren: *Chinhydron*, $C_{12}H_{10}O_4$ (F. 171°, grüne Nadeln aus verd. A.), u. ein in schwarzen Nadeln krystallisierender Körper von der Zus. $C_6H_4O_2$ + $2C_6H_5.CO.C_6H_3(OH)_2$, welcher aus Chinon u. Benzohydrochinon besteht. Beim Lösen in Ä., Bzl. werden die Komponenten getrennt. Das durch Reduktion des Chinons zu Hydrochinon mittels wss. schwefliger Säure u. Lösen desselben isolierte *Benzohydrochinon*, $C_6H_5.CO.C_6H_3(OH)_2$ (F. 125°, gelbe Nadeln aus verd. A.), giebt mit Chinon wieder die bei 116—117° schm. Nadeln, ferner mit Benzoylchlorid *Benzohydrochinondibenzoat*, $C_6H_5.CO.C_6H_3(OCO.C_6H_5)_2$ (F. 118°, weiſse Nadeln aus A., wl. in k. A., l. in Ä., Bzl.). — Die Insolation von Benzochinon u. Isovaleraldehyd verläuft in ähnlicher Weise unter Bildung von *Isovalerochinhydron*, $C_6H_4O_2$ + $C_4H_9CO.C_6H_3(OH)_2$ (F. 103°, rote Tafeln mit metallisch grünem Reflex, ll. mit gelber Farbe in A., Ä., Bzl., Eg.), aus welchem durch schweflige Säure neben Hydrochinon *Isovalerohydrochinon*, $C_4H_9CO.C_6H_3(OH)_2$ (F. 115°, gelbe Nadeln aus verd. A.) erhalten wurde. Letzterer Körper giebt mit Chinon wieder Valerochinhydron, mit Benzoylchlorid *Valerohydrochinondibenzoat*, $C_4H_9.CO.C_6H_3(OCO.C_6H_5)_2$ (F. 105°, weiſse Nadeln aus A.). — Da im Dunkeln sowohl Benzaldehyd als auch Valeraldehyd kaum auf Benzochinon einwirken, so werden obige Kondensationen durch das Sonnenlicht hervorgerufen, u. erscheinen uns die organischen Verbb. hierdurch von einer ganz neuen Seite. Auſserdem ergeben sich für die Beurteilung der chemischen Vorgänge in den Pflanzen neue Gesichtspunkte. Über die lebhafte Einw. von Phenanthrenchinon auf gewisse aromatische Kohlenwasserstoffe im Sonnenlichte wird demnächst berichtet. (B. 24. 1340—46. 11/5. [27/4.] Bonn. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Richard Meyer, *Zur Kenntnis der Phtaleïne.* BAEYER fand für das Phenolphtaleïn Formel I, für das gleichzeitig entstehende Anhydrid ist Formel II wahrscheinlich. Es entsteht offenbar durch o-Kondensation, was schon deshalb wahrscheinlich, weil das p-Kresol, welches besetzte p-Stelle hat, lediglich das Anhydrid liefert:

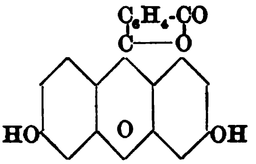
I



II



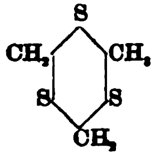
III

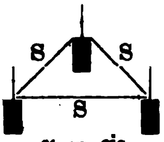


Formel II entspricht der vom Vf. 89. I. 44 gegebenen Fluoresceïnformel III, das Phenolphtaleïnsäureanhydrid wäre also das einfachste Fluoresceïn. Seine Lsg. in H_2SO_4 fluoresziert auch, für diese Fluoreszenz scheint also der Ring aus 5 C u. 1 O maſsgebend. Zur näheren Unters. des Phenolphtaleïnanhydrids hat Vf. die Rückstände der Phenolphtaleïnfabrikation zunächst mit KHO ausgekocht u. das Unl. aus A. krystallisiert (BAEYER), ohne reine Produkte zu erhalten. Im Gegensatz zu BAEYER fand aber Vf. den Rückstand in alkohol. KHO löslich, beim Ansäuern der Lsg. fällt Phenolphtaleïnanhydrid. Die weitere Unters. steht noch aus. — Zur Bestätigung der Annahme, daſs das Anhydrid einer o-Kondensation seine Entstehung verdankt, hat Vf. β-Naphtol — dessen p-Stelle besetzt ist, mit Phtalylchlorid er-

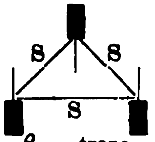
wärmt und lediglich das Phtaleïnanhydrid, $CO<\overset{C_6H_4}{\underset{O}{\quad}}>C<\overset{C_{10}H_6}{\underset{C_{10}H_6}{\quad}}>O + {}^1/_2H_2O$, erhalten, Blättchen aus h., 90—95%-igem A., F. 115—117°, während nach GRABOWSKI in gleicher Rk. aus α-Naphtol nicht das Anhydrid, sondern das wahre Phtaleïn entsteht. — Die 89. I. 44 erwähnte Verb. $C_{20}H_{15}N_3O_4$ aus NH_3 und Fluoresceïn ist von MUTHMANN als monosymmetrisch erkannt worden. (B. 24. 1412—18. 25/5. [11/5.] Braunschweig. Lab. f. anal. u. techn. Chemie.) WAGNER.

E. Baumann u. E. Fromm, *Die Isomerie der Thioaldehyde.* V. Vff. geben eine Übersicht des über diese Verbb. Bekannten (vgl. IV. 90. II. 297). Sie haben nun durch Molekulargewichtsbestimmung (s. folg. Ref.) festgestellt, daſs alle Thioaldehyde, welche aus Aldehyden u. H_2S bei Gegenwart von HCl entstehen, trimolekular, d. h. Substitutionsprodd. des Trithiomethylens sind. Bei dieser Bildung entstehen — ausgenommen beim Formaldehyd — stets zwei isomere Verbb., die mit höherem F. bei Ggw. von viel HCl. Sie sind die stabileren. Die beiden Reihen sind als stereoisomer zu betrachten, hierfür sprechen die Umlagerungsverhältnisse, das übereinstimmende Verhalten beider Reihen gegen Reagenzien und die Abhängigkeit der Bildung der einen oder anderen Verb. von Temperatur und von Konzentration der Säure. Daſs alle diese Verbb. sich vom Trimethylen ableiten, also substituierte Trithioformaldehyde sind, mithin die Schwefelatome an der Isomerie nicht beteiligt sind, wird durch folgendes bewiesen. Alle Aldehyde geben bei der Oxydation ein Trisulfon mit drei sauren H-Atomen, vom Formaldehyd u. Dimethylketon existiert nur je ein isomeres, alle anderen Aldehyde geben zwei Isomere. Belege hierfür sind in früheren Abhandlungen und zum Teil in den folgenden (s. nächste S.) enthalten. Die Erklärung der isomeren ist dieselbe wie bei den Hydrophtalsäuren (BAEYER 88. 713 etc.), u. es werden auch die Ausdrücke „fumaroid“, „maleïnoid“, „cis“ u. „trans“ angenommen. Aus der Erörterung der möglichen Isomeriefälle etc. ergiebt sich, daſs man die α-Trithioaldehyde als „cis“, die β-Verbindungen als „trans“-Verbindungen bezeichnen muſs:





α = cis
(maleïnoid)



β = trans
(fumaroid)

Aus demnächst mitzuteilenden Verss. läſst sich ein direkter Beweis für diese Anschauung ziehen. Die β-Trithioderivate der aromatischen Aldehyde, welche die Aldehydgruppe im Kern enthalten, krystallisieren aus Bzl. mit 1 Mol. Krystallbenzol. Die Verff. sehen hierin das Bestreben nach Herstellung des Gleichgewichtes in der Verb. (B. 24. 1419—30. 25/11. [2/5.] Freiburg i. B. Univ.-Lab.) WAGNER.

E. Baumann u. E. Fromm, *Die Thioderivate des Benzaldehyds.* (Über Thioaldehyde VI.) 1. Molekulargewichtsbestimmung polymerer Thioaldehyde. Als Lösungsmittel diente Naphtalin, für den Faktor T der VAN T'HOFF'schen Formel fanden sie wie EYKMAN u. BECKMANN etwa 71,4. Als Apparat verwendeten sie ein Gefäſs mit Rührvorrichtung, aber ohne Luftmantel. Hierbei erwiesen sich die Trithioaldehyde trimolekular, mit den Acetaldehyden wurden auch Bestimmungen in Eg. ausgeführt, die zu denselben Werten führten. 2. Die Thiobenzaldehyde. Bekannt sind LAURENT's α-Verb., KLINGER's β-Verb. u. eine, welche als Nebenprod. bei der Darstellung der β-Verb. gebildet wird, besonders bei wenig HCl und niederer Temperatur, F. 167°, leichter l. als die β-Verb. in Bzl. u. Chlf., J oder C_2H_5J führt in die β-Verb. über. Die beiden letztgenannten Verbindungen sind wahre trimolekulare Trithioaldehyde,

KLINGER's β-Verb. mufs als β-Verb. bezeichnet werden, die Verb., F. 167°, als α-Verb. LAURENT's α-Verb. — auch von KLINGER erhalten — ist kein einheitlicher Körper, jedenfalls liegt ein sehr hochmolekularer polymerer Thiobenzaldehyd vor. Die Molekulargewichte waren bei verschiedenen Präparaten etwa 1200, bez. 1000, er entspricht WOHL's polymerem Thioformaldehyd (s. unten). Die Trithiobenzaldehyde sind nicht die ersten Prodd. von H_2S u. Benzaldehyd, zunächst entsteht, wie in der Fettreihe, ein Oxymerkaptan, $C_6H_5CH<^{SH}_{OH}$, welches aber sehr unbeständig ist. (B. **24.** 1431—40. 25/5. [2/5.] Freiburg i. B. Univ.-Lab.) WAGNER.

E. Baumann u. **E. Fromm**, *Über aromatische Thioaldehyde.* Für die Gewinnung aromatischer α-Trithioaldehyde verwendet man zweckmäfsig 10 Tle. Aldehyd, 100 Tle. A., 10 Tle. konz. wss. HCl u. leitet H_2S ein, eventuell unter starker Kühlung; die β-Verbb. erhält man durch Einleiten von H_2S in die Lsg. von 10 Tln. Aldehyd in 100 Teilen alkohol. HCl. 1. *Thioderivate des Anisaldehydes.* α-Verb., $C_{24}H_{24}S_3O_3$, Nadeln, F. 127°, ll. in Bzl., weniger in Eg., swl. in k., besser in h. A., Jod führt sofort in die β-Verb. über, JC_2H_5 nach 1—2 Tagen; β-Verb. $C_{24}H_{24}S_3O_3$, F. 183°, weniger l. als die α-Verb., kl. in k. Bzl., ll. in sd. Bzl., daraus Tafeln u. Blättchen mit 1 Mol. Bzl., F. 175—177°; H_2S bildet mit Anisaldehyd in alkoh. Lösung eine schwefelreichere Substanz als Thioanisylaldehyd, farbloses $(NH_4)_2S$ erzeugt einen polymeren Thioanisylaldehyd u. Anisyldisulfid, $[C_6H_4(O.CH_3)CH_2S]_2$, kl. in k. A., ll. in sd. A., Bzl., Chlf. Diese Verbindung entsteht durch sehr überschüssiges Schwefelammon fast ausschliefslich. 2. *Thioderivate des Methylsalicylaldehydes.* α-Verbindung, $C_{24}H_{24}S_3O_3$, bei der Darst. braucht man nicht zu kühlen, F. 157°, ll. in Bzl., Chlf., wl. in Eg. u. A., β-Verb., F. 224°; kl. in A., Ä., k. Eg., wl. in Bzl. u. Chlf., polymerer Thiomethylsalicylaldehyd ist nicht rein erhalten. 3. *Thioderivate des Isobutylsalicylaldehydes.* α-Verb., $C_{33}H_{42}S_3O_3$, Nadeln aus h. A., sll. in Bzl. u. Chlf., wl. in Ä. u. noch weniger in A. u. Eg., F. 142°. β-Verb., Tafeln und Blättchen aus Eg., F. 162—163°, ebenso aus Bzl. mit 1 Mol. C_6H_6, F. 148—150°, auch hier wurde kein einheitlicher polymerer Aldehyd gewonnen. 4. *Thioderivate des Zimmtaldehydes.* α-Verb., $C_{27}H_{24}S_3$, F. 167°, sll. in Bzl. u. Chlf., wl. in A. u. Eg., Jod wandelt nicht in die β-Verb. um, wohl aber Jodäthyl; β-Verb., $C_{27}H_{24}S_3$, Prismen aus sd. Bzl., F. 213°, krystallisiert ohne Krystallbenzol, kl. in k. Bzl., wl. in Eg., A., kl. in Ä.; durch H_2S allein u. durch Schwefelammonium entstanden aus Zimmtaldehyd keine reinen Produkte.

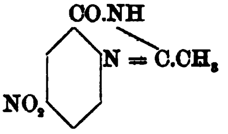
Die Zers. der Trithioaldehyde und hochpolymerisierten Thioaldehyde erfolgt bei sehr verschieden hoher Temperatur, die polymeren Thioaldehyde sind besonders unbeständig. Z. B. zerfällt der polymere Thiobenzaldehyd, wenig über den F. des β-Trithioaldehydes erhitzt, in S und Stilben, welche bei höherer Temperatur sich zu Tolallylsulfür u. *Thionessal* umsetzen, welch' letzteres als Tetraphenylthiophen betrachtet werden kann. Es eröffnet sich hiermit ein einfacher Weg zur Darst. von substituierten Stilbenen und Thiophenen. (B. **24.** 1441—56. 25/11. [2/5.] Freiburg i. B. Univ.-Laboratorium.) WAGNER.

E. Baumann u. **E. Fromm**, *Die Trithioderivate des Acetaldehydes u. der polymere Thioformaldehyd.* (Über Thioaldehyde VIII.) MARKWALD hat B. **19.** 1826 u. 2378 einen dritten (γ)-*Trithioacetaldehyd* beschrieben (vgl. auch **87.** 1490). Vff. stellen fest, dafs diese Verb. nicht existiert, sondern ein unreiner α-Trithioaldehyd ist. Wahrscheinlich ist auch der aus H_2S u. Vinylquecksilberchlorid erhaltene, bei 75—76° schm. Körper (POLECK u. THÜMMEL, **89.** II. 1020) nur unreiner α-Trithioaldehyd. Der von WOHL beschriebene polymere *Thioformaldehyd* ist jedenfalls eine hochpolymerisierte Verb., doch konnte das Molekulargewicht nicht bestimmt werden, weil der Körper auch in Naphtalin unlöslich ist. (B. **24.** 1457—69. 25/5. [2/5.] Freiburg i. B. Univ.-Lab.) WAGNER.

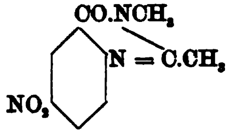
Paul Thieme, *V. Über die Einwirkung von Ammoniak und Methylamin auf nitrierte Oxybenzoësäureäther.* Durch die Beobachtung von ZACHARIAS, daſs bei Einw. von alkoh. Ammoniak auf den (v-)m-Nitrosalicylsäurediäthyläther nur das Äthoxyl des Kernes u. nicht auch dasjenige des Carboxyls austritt, wurde Vf. veranlaſst, zu untersuchen, ob das Verhalten des Alkyls im Carboxyl von anderen Nitrooxybenzoësäuren durch die Stellung des Nitrils bedingt werde. Wegen Verschiedenheit der Wirkung wurde zu den Verss. sowohl wss. (25%ig), als auch alkoh. (12,5%ig) Ammoniak genommen, u. ferner kam auch Methylamin (33%ig in alkoh. Lsg.) zur Anwendung. Alkoh. Ammoniak bewirkte nur bei dem (a-)m-Nitro-o-oxybenzoësäureäthylester, $C_6H_3(CO_2.C_2H_5)^1(OH)^2(NO_2)^5$ (F. 96°) die direkte Bildung von (a-)m-Nitro-o-oxybenzamid, $C_6H_3(CO.NH_2)^1(OH)^2(NO_2)^5$ (F. 225°, weiſse Nadeln aus A.), resp. des Ammoniumsalzes des letzteren. Auf die Carboxäthyle der Ester der anderen Säuren: m-Nitro- u. m-Dinitro-p-oxybenzoësäure, o-Nitro- u. p-Nitro-m-oxybenzoësäure, wirkt alkoh. Ammoniak nicht. Wss. Ammoniak verseift bei 150° die Ester u. veranlaſst bei höherer Temperatur meist tiefere Zers. — Bei den Nitrooxybenzoësäurediäthyläthern ist der Ersatz des Äthoxyls im Kerne oder des Carboxäthyls durch die Amidogruppe mittels Einw. von alkoh. Ammoniak sowohl von der Stellung des Nitrils als auch der Höhe der Temperatur abhängig. m-Stellung des Nitrils zum Carboxäthyl verhindert die Bildung von Säureamid, begünstigt aber die des Esters einer Nitroamidobenzoësäure, was besonders dann sich zeigt, wenn zwei Nitryle in m-Stellung zum Carboxäthyl stehen. So wurden mittels alkoh. Ammoniak erhalten: 1. (a-)m-Nitro-o-amidobenzoësäureäthylester, $C_6H_3(CO_2.C_2H_5)^1(NH_2)^2(NO_2)^5$ (F. 145°, gelbe Nadeln, ll. in A., Ä. etc.) aus (a-)m-Nitro-o-oxybenzoësäurediäthyläther, $C_6H_3(CO_2.C_2H_5)^1(OC_2H_5)^2(NO_2)^5$ (F. 68°, fast farblose, perlmutterglänzende Blättchen aus A.), (Rk.-Temp. 130—140°); wss. NH_3 wirkt auf letzteren bei 140 u. 170° unter Bild. von $C_6H_3(CO_2NH_4)^1(NH_2)^2(NO_2)^5$; 2. aus m-Nitro-p-oxybenzoësäurediäthyläther, $C_6H_3(CO_2.C_2H_5)^1(NO_2)^3(OC_2H_5)^4$ (F. 64°, fast farblose Nadeln oder Blättchen aus A.): a. mittels alkoh. NH_3 bei 130—180°: m-Nitro-p-amidobenzoësäureäthylester, $C_6H_3(CO_2.C_2H_5)^1(NO_2)^3(NH_2)^4$ (F. 136°, gelbe Nadeln aus A.), b. mittels wss. NH_3 bei 170°: m-nitro-p-amidobenzoësaures Ammonium, $C_6H_3(CO_2NH_4)^1(NO_2)^3(NH_2)^4$; 3. aus m-Dinitro-p-oxybenzoësäurediäthyläther (m-Dinitro-p-oxybenzoësäureäthyläthersäureäthylester), $C_6H_2(CO_2.C_2H_5)(NO_2)^3(OC_2H_5)^4(NO_2)^5$ (F. 56°, weiſse Nädelchen): a. mittels alkoh. NH_3 bei 20° u. bis 130°: m-Dinitro-p-amidobenzoësäureäthylester, $C_6H_2(CO_2.C_2H_5)(NO_2)^3(NH_2)^4(NO_2)^5$ (F. 114°, zitronengelbe Blättchen oder Täfelchen aus A.), b. mittels wss. NH_3 bei 140—170° das Ammoniumsalz, $C_6H_2(CO_2NH_4)^1(NO_2)^3(NH_2)^4(NO_2)^5$. — p-Stellung des Nitryls zum Carboxäthyl beschützt das Oxäthyl des Kernes vor Austausch, während das des Carboxäthyls durch Amid ersetzt wird: z. B. entsteht aus p-Nitro-m-oxybenzoësäurediäthyläther, $C_6H_3(CO_2.C_2H_5)^1(OC_2H_5)^3(NO_2)^4$ (F. 60—61°, weiſse, prismatische Nadeln, unl. in W., ll. in A., Ä. etc.): a. mittels alkoh. NH_3 bei 180°: p-Nitro-m-äthoxylbenzamid, $C_6H_3(CONH_2)^1(OC_2H_5)^3(NO_2)^4$ (F. 202°, goldgelbe Nadeln oder Blättchen, wl. in h. W., ll. in A., Eg.), b. mittels wss. NH_3 bei 170°: das Salz $C_6H_3(CO_2NH_4)^1(NH_2)^3(NO_2)^4$. — Hinsichtlich des Einflusses der Temperatur findet z. B. beim p-Nitro-m-oxybenzoësäurediäthyläther durch alkoh. Ammoniak bei 150° noch keine, hingegen bei 180° Amidbildung statt (s. o.). — Wss. Ammoniak wirkt auf das Äthoxyl des Carboxyls der Nitrodiäthyläther (s. o.) verseifend, auf das des Kernes amidierend. [Ausnahme: (v-)o-Nitro-m-oxybenzoësäurediäthyläther, $C_6H_3(CO_2.C_2H_5)^1(NO_2)^2(OC_2H_5)^3$ (F. 54°, farblose Nadeln, resp. prismatische Säulen oder Tafeln aus A.), wird durch alkoh. NH_3 bei 180° noch nicht verändert, durch wss. Ammoniak bei 140—170° unter Ersatz beider Äthoxyle durch Ammonium in das Salz $C_6H_3(CO_2NH_4)^1(NO_2)^2(ONH_4)^3$ (F. 177—178°, krystallwasserfrei, F. 131°, wasserhaltig, schwach gelbl. Prismen aus w. W.) übergeführt.] — Methylamin wirkt leichter als Ammoniak ein. Ist das Äthoxyl am Kern

gegen Amid ausgetauscht, so wird auch das des Carboxäthyls leichter durch Amid ersetzt. Z. B. erhalten aus dem Nitrooxybenzoësäurediäthyläther mittels Methylamin bei 130°: 1. $C_6H_3(CO_2.C_2H_5)^1(NHCH_3)^3(NO_2)^5$ (F. 103°, grünlichgelbe Nadeln aus verd. A.); die Verb. $C_6H_3(CONHCH_3)^1(NHCH_3)^3(NO_2)^5$ (F. 204°, goldgelbe Nadeln aus h. W.) entsteht bei 170°; 2. $C_6H_3(CO_2.C_2H_5)^1(NO_2)^3(NHCH_3)^4$ (F. 100°, orangegelbe Prismen aus A.); bei 170° keine Methylamidbildung; 3. $C_6H_3(CONH.CH_3)^1(NHCH_3)^3(NO_2)^4$ (F. 194°, rote Nadeln aus h. W.); bei 170° dasselbe Prod. Aus letzteren Verbb. wurden folgende Nitromethylamidobenzoësäuren gewonnen: 1. $C_6H_3(CO_2H)^1(NHCH_3)^3(NO_2)^5$ (F. 259°, hellgelbe, rhombische Täfelchen aus A.); 2. $C_6H_3(CO_2H)^1(NO_2)^3(NHCH_3)^4$ (F. 295°, schwach gelbe Nadeln aus verd. A.); 3. $C_6H_3(CO_2H)^1(NHCH_3)^3(NO_2)^4$ (F. 268°, rote, rhombische Täfelchen u. Säulen aus A.). — Durch den Eintritt von Säureresten, z. B. Acetyl, in die Amidogruppe wird der Ersatz des Äthoxyls gegen Amid im allgemeinen nicht erleichtert. Aus der Verb. $C_6H_3(CO_2.C_2H_5)^1(NO_2)^3(NHCO.CH_3)^4$ (F. 95—96°, fast weiſse Nadeln aus A.) wird durch NH_3 die Acetylgruppe abgespalten. Aus dem (a-)m-Nitro-o-acetylamidobenzoësäureäthyläther, $C_6H_3(CO_2.C_2H_5)^1(NHCO.CH_3)^2(NO_2)^5$ (F. 153°, farbl. Nadeln aus A.) entsteht unter Wasserabspaltung u. Ringschlieſsung a. durch Ammoniak: (a-)m-Nitroanhydro-o-acetylamidobenzamid oder (a-)m-Nitro-β-methyl-δ-oxychinazolin (I) (bei 280° Bräunung, fast weiſse Täfelchen aus A.), b. durch Methylamin: (a-)m-Nitro-β-γ-dimethyl-δ-oxychinazolin (II) (F. 165°, farbl. Nadeln aus A.).

I



II



(Jpr. [2.] **43.** 451—82. 17/4. [Febr.] Leipzig. Lab. von A. WEDDIGE.) WACHTER.

Fuchs, *Über Phtalsäure.* Vf. teilt seine Erfahrungen in der fabrikmäſsigen Darst. der Phtalsäure mit und stellt dieselben den Mitteilungen von H. LÜDDENS (**91.** I. 1020) gegenüber. Zunächst bestätigt Vf. die Behauptung des letzteren, daſs die Angaben in der Litteratur über diesen Gegenstand dunkele und unbestimmte seien, bezweifelt jedoch stark, daſs je zur Oxydation des Naphtalins CrO_3 oder Chromate angewendet worden seien. Dieses Verf. hat Vf. niemals günstige Resultate ergeben. Der hohe Preis des nach dem Tetrachlornaphtalinprozeſs erzeugten Produktes erklärt sich daraus, daſs erstens nur ein Teil des Naphtalins in das Tetrachlorprodukt übergeführt, daſs zweitens wiederum nur ein Teil des letzteren in Phtalsäure durch Einw. von HNO_3 (25° Bé.) umgewandelt wird —, da eine groſse Menge Trinitronaphtalin u. niedere Nitronaphtaline entstehen — und daſs drittens endlich die Anhydrisierung des Phtalsäurehydrates mit bemerkenswerten Schwierigkeiten verknüpft ist. (ChZ. **15.** 735.) HEFELMANN.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Emil Chr. Hansen, *Untersuchungen über die Physiologie und Morphologie der alkoholischen Fermente.* VIII. *Über die Sporenbildung bei den Saccharomyceten.* Nach einer Übersicht über die wichtigste Litteratur, welche über die Sporenbildung vorliegt, berichtet Vf. über seine eigenen Unterss. Dieselben wurden mit Saccharomyc. cerevisiae I, Saccharomyc. Ludwigii u. anomalus angestellt. Die letztgenannte Hefe wird hier zum ersten Male beschrieben. Sacch. Ludwigii u. anomalus lassen sich in den von REUSS 1870 aufgestellten Rahmen für das Genus Sacchar. nicht vollständig einfügen. Den Schluſs der Abhandlung bildet eine Kritik der miſslungenen Verss.,

welche im Verlaufe der letzten 30 Jahre gemacht sind und zeigen sollen, daſs die Saccharomyceten nicht selbständige Arten sind, sondern lediglich Entwickelungsformen höher stehender Pilze. Man unterschied bisher nicht die echten Saccharomyceten (Hefezellen mit endogener Sporenbildung) von den zahlreichen verschiedenen Sproſspilzen, welchen eine solche Sporenbildung fehlt. Die Sproſspilze bilden also keine einzelne bestimmte systematische Abteilung; es giebt aber unter ihnen eine gröſsere Anzahl Arten, welche sich durch das erwähnte Vermögen, in ihrem Innern Sporen zu bilden, vor allen übrigen auszeichnen, u. diese sporenbildenden Arten sind, wenigstens bis auf weiteres, als ein eigenes Genus, Saccharomyces, aufzufassen. (Compt. Rend. trav. Labor. Carlsberg. 1891. **3.** Heft 1; CBk. **9.** 663—64. 23/5.) PROSKAUER.

J. **Effront**, *Einfluſs der Fluoride auf das Wachstum der Hefe.* Vf. hat früher (**91.** I. 928) gezeigt, daſs unter gewissen Umständen die Fluoride einen günstigen Einfluſs auf die Gärung haben. Er hat sich dadurch zu weiteren Versuchen über den Einfluſs der Fluoride auf das Wachstum der Hefezellen veranlaſst gesehen. Zu diesem Zweck wurde zu einem bestimmten Volum der Lsg. des schon früher genannten Maltosesirups ein bestimmtes Gewicht Hefe gesetzt und dann mit einem ZEIS'schen Zähler die Zahl der eingeführten Hefezellen festgestellt. Die Fl. erhielt dann eine abgewogene Menge Fluorammonium u. wurde dann bei günstiger Gärungstemperatur sich selbst überlassen, worauf die Zählung der Hefezellen wiederholt wurde. Es wurden zwei Versuche gemacht, bei dem einen erhielt die Fl. 1 g Hefe pro Liter, bei dem zweiten 2 g pro Liter. Die Resultate zeigen die folgenden Tabellen, in welchen die mit mg bezeichneten Zahlen die Anzahl Milligramme des pro Liter zugesetzten Fluorammoniums, die Zahlen ohne Zusatz die Hefezellen bedeuten.

1 g pro Liter ohne Zusatz	1	2	4	6	10	30	50 mg
6	8	11	10	9	7	6	4

2 g pro Liter ohne Zusatz	0,5	1	5	16	30 mg
6	8	12	11	5	4

Man sieht daraus, daſs die Anzahl der Zellen durch den Zusatz von Fluorammonium sich vermehrt, sobald derselbe nicht zu groſs wird, daſs aber das Gegenteil eintritt, wenn der Zusatz ungefähr 6 mg übersteigt. Untersucht man die Zellen der mit Zusatz versehenen Fl. mikroskopisch, so bemerkt man, daſs sie sich in Bezug auf Gröſse u. Durchsichtigkeit von den Zellen der gewöhnlichen Hefe unterscheiden. Diese Beobachtungen lieſsen vermuten, daſs die unter dem Einflusse von Fluoriden sich entwickelnde Hefe sich in dem Most anders verhalten werde als die gewöhnliche Hefe. Zu diesem Zwecke wurde ein Most aus Mais von 20° B. benutzt, welcher verschiedene Dosen von Fluorid u. von Hefe erhielt. Nachdem die Gärung bei 30° 15 Stunden gedauert hatte, wurden 50 ccm jeder Fl., welche eine gewisse unter der Einwirkung des Fluorids entstandene Hefe enthielten, herausgenommen u. in 1 l Maismost von 20° B. gebracht. Nach 3tägiger Gärung wurde dann in dem Most der A. u. die Acidität bestimmt. Bei allen Verss. ergab sich eine beträchtliche Vermehrung des A. Auch die Dose von 30 mg Fluorammonium, welche sich, wie oben bemerkt, für das Wachstum der Zellen ungünstig erwiesen hatte, giebt mit Bezug auf die Alkoholausbeute gute Resultate. (BPar. [3.] **5.** 731—34. 20/5.) SACHSSE.

J. **Effront**, *Einwirkung von Fluorwasserstoff und Fluoriden auf die Gärung.* Während der Gärung stärkehaltiger Substanzen erleiden die durch die vorausgehende Verzuckerung nicht umgewandelten Dextrine eine nachträgliche Verzuckerung, welche durch das in dem Most enthaltene Malz bedingt ist. Andererseits vermindert sich die Aktivität des Malzes mit der Veränderung des Mostes. In Voraussicht dieser Änderung wendet man thatsächlich in den Brennereien einen Überschuſs von Malz an, was die Kosten vermehrt, ohne immer gute Resultate zu geben. Die Resultate,

welche Vf. bei seinen Unterss. über die Anwendung von Fluorwasserstoff und Fluoriden erhalten hat (**90.** II. 183. 499. 805. 820; **91.** I. 35. 670. 928), liefsen die Möglichkeit voraussehen, die Quantität des Malzes zu vermindern, ohne die Gärung zu schädigen. Der Versuch hat diese Voraussicht gerechtfertigt, indem sich feststellen liefs, dafs 1. die Verminderung des Malzes die Ausbeute an A. beträchtlich reduziert, und dafs 2. der Zusatz von Fluoriden die Wirkung dieser Verminderung ausgleicht. Folgende Zahlen, welche die Alkoholausbeute für 100 Stärke angeben, zeigen dies deutlich.

	Ohne Zusatz	Mit 20 mg Fluorid
Mit 14 % Malz	57,02	66,98
„ 7,55 „ „	54,30	66,07
Differenz	2,72	0,91

Bei den beschriebenen Verss. wurde die Verzuckerung bei 60° ausgeführt u. bei 62° beendet. In der Industrie wendet man bekanntlich diese Temperaturen an, um schädliche Fermente zu zerstören, indes wird dadurch ein Teil der Diastase zerstört, u. die alkoh. Gärung wird infolge dessen verlangsamt. Um den Einflufs der Temp. der Verzuckerung auf die Gärung bei Gegenwart oder Abwesenheit von Fluoriden kennen zu lernen, machte Vf. dieselben Verss., indem er $1^1/_2$ Stunde lang bei 57° verzuckerte, einmal mit, das andere mal ohne Fluoride. Die hierzu benutzten 1200 g Malz waren von sehr schlechter Beschaffenheit. Die Ausbeuten an A. pro 100 Stärke waren im Vergleich mit der Saccharifikation bei 63°:

	ohne Fluoride	mit 6 mg Fluorid
Verzuckerung bei 63°	50,90	56,66
„ „ 57°	48,58	59,46

Bei der Arbeit ohne Fluoride ist es also vorteilhaft, die Verzuckerungstemperatur zu erhöhen, während bei Anwendung solcher diese Erhöhung unnötig ist. In einer seiner früheren Arbeiten hat Vf. gezeigt, dafs die Fluorwasserstoffsäure die Einw. der Diastase namentlich bei einer Temperatur von ungefähr 30° begünstigt. Diese Thatsache hat denselben zu einer Reihe von Gärungsversuchen veranlafst, wobei die vorausgehende Verzuckerung der Stärke vollständig unterdrückt wurde. 1250 g Grünmalz u. 5 l W. wurden miteinander vermischt und das Gemisch in Intervallen von zwei Stunden einige Minuten durchgeschüttelt. Nach 15 stünd. Berührung liefs man 5—7 Stunden ruhig stehen u. trennte dann durch Dekantation die klare Fl. von den festen Teilen. Gleichzeitig wurden 9 kg Mais eingeweicht. Der Most, welcher aus dem Einweicher mit einer Temperatur höher als 100° kam, wurde in ein eisernes Gefäfs eingelassen, das die Rückstände der 1250 g Malz enthielt. Auf diese Weise entstand aus der Malzstärke ein Kleister, und die in dem Malze enthaltene Diastase wurde zerstört. Nachdem die Temperatur auf 35° gesunken war, wurde der klare Extrakt der 1250 g Malz zugegeben. Das Gesamtgewicht des Mostes war 54 kg. Von demselben wurden zwei Portionen zu je 4 kg genommen u. mit je 20 g Hefe versetzt, die eine erhielt aufserdem 20 mg Fluorammonium. Die Gärung verlief innerhalb drei Tage bei 30°. Die Ausbeute an A. pro 100 Stärke war:

Ohne Zusatz von Fluorid . . .	41,74
Mit „ „ „ . . .	63,26.

Derselbe Vers. wurde vielfach wiederholt, wobei sich in allen Fällen gleichermafsen ergab, dafs die Anwendung der Fluoride die Arbeit ohne vorausgehende Verzuckerung vorteilhaft macht. Bei allen diesen Verss. enthielten die nicht mit Fluoriden versetzten gegorenen Fll. viel mehr Säure als die mit Fluoriden versetzten Fll. Da die Vermehrung an Alkoholausbeute immer parallel geht mit der Verminderung des Säuregrades, so liefs sich erwarten, dafs zwischen der nicht in Form von

A. wiedergefundenen Stärke und den entstandenen Säuren ein festes Verhältnis bestehen müsse. Ein solches ließ sich indes nicht konstatieren, und so muß man annehmen, daß zwar ein Teil der Stärke sich in Buttersäure u. Milchsäure umwandelt, daß aber neben dieser Umwandlung auch eine Zerstörung der Stärke durch andere Bakterien als die Milchsäure- u. Buttersäurefermente einhergeht. Die Steigerung der Alkoholausbeute, welche aus der Anwendung von Fluoriden entspringt, beruht also nicht nur auf der Unterdrückung der Milchsäure- und Buttersäurebildung, sondern auch auf der Unterdrückung von jenen thatsächlich noch unbekannten Fermenten. (BPar. [3.] **5.** 734—40. 20/5.) SACHSSE.

E. Biernacki, *Über die Eigenschaft der Antiseptika, die Alkoholgärung zu beschleunigen, und über die Abhängigkeit ihrer Kraft von der chemischen Baustruktur, der Fermentmenge und der Vereinigung miteinander.* Alle antiseptischen Mittel besitzen die Eigenschaft, unter gewissen Bedingungen, besonders in kleinen Dosen, die Alkoholgärung zu verstärken und zu beschleunigen. I in folgender Tabelle bedeutet die schwächste aufhebende Konzentration, II die stärkste beschleunigende Konzentration, und III giebt das Verhältnis zwischen der schwächsten aufhebenden Konzentration des betreffenden Mittels zu demselben Werte beim Chloral:

	I	II	III
Sublimat	1 : 20 000	1 : 300 000	800
Kalipermanganat . . .	1 : 10 000	1 : 100 000	400
Kupfersulfat	1 : 4 000	1 : 600 000	160
Brom	1 : 4 000	1 : 50 000	160
Thymol	1 : 3 000	1 : 20 000	120
Benzoësäure	1 : 2 000	1 : 10 000	80
Salicylsäure	1 : 1 000	1 : 6 000	40
Chinin	1 : 400	1 : 80 000	16
Carbol	1 : 200	1 : 1 000	8
Schwefelsäure	1 : 100	1 : 10 000	4
Resorcin	1 : 100	1 : 2 000	4
Pyrogallol	1 : 50	1 : 4 000	2
Borsäure	1 : 25	1 : 8 000	1
Chloralhydrat	1 : 25	1 : 1 000	1

Je kräftiger das Mittel fermentativ wirkt, um so mehr ist es fähig, die Gärung zu verstärken. Die Verstärkung der Alkoholgärung, resp. der Gärungs- u. Fäulnisprozesse im allgemeinen, kann sogar bei starker Konzentration, bei größeren Dosen der Antifermentativa stattfinden, wenn nur große Mengen von Gärungserregern vorhanden sind, u. daher ein jedes Individuum von einer kleinen Dosis des Giftes beeinflußt wird. Scheinbar sind die organischen Körper fähig, die Gärung mehr zu verstärken als die anorganischen. Es giebt Andeutungen, daß je reicher ein organischer Körper an Kohle ist, er desto kräftiger antiseptisch wirkt. Im Gegenteil ist das antiseptische Mittel um so schwächer, je mehr dasselbe Hydroxyle in seinem Molekül enthält, wobei nicht nur seine die Gärung aufhebenden, sondern auch verstärkenden Eigenschaften beeinflußt werden. Die Vereinigung der Mittel miteinander steigert ihre antifermentative Kraft, wobei, je mehr Körper kombiniert werden, dieselbe desto mehr erhöht wird. Die Kombination von organischen Körpern mit anorganischen ist kräftiger, als der ersteren unter einander. (PAr. **49.** 112—40.) SACHSSE.

S. Gabriel u. W. Aschan, *Über die Natur eines Produktes der Eiweißfäulnis.* Bei der Fäulnis von Fibrin u. von Fleisch entsteht nach E. u. H. SALKOWSKI (B. **16.** 1191) eine basische Substanz $C_8H_{11}NO_2$ (F. 156°), von welcher die Salze $C_8H_{11}NO_2.HCl$ u. $C_8H_{11}NO_2.HAuCl_4 + H_2O$ dargestellt wurden. Bei Vergleich dieses Körpers mit

der von C. SCHOTTEN (B. **17**. 2545 u. C. **88**. 1158) aus dem Benzoylpiperidin u. von S. GABRIEL (**90**. II. 313) aus γ-Phtalimidopropylmalonester, $C_8H_4O_2:N.(CH_2)_3.CH(CO_2C_2H_5)_2$, gewonnenen *δ-Amidovaleriansäure (Homopiperidinsäure)*, ergiebt sich in kaum zweifelhafter Weise die Identität beider. Beide Substanzen zeigen denselben F.: ca. 156° (E. u. H. S.), 157—158° (Sch.), 154—156° (Sch.), beide sind ll. in W., unl. od. wl. in A., unl. in Ä., beide lösen Silberoxyd, aber nicht Kupferoxyd, beide geben dasselbe *Goldsalz* $C_5H_{11}NO_2.HAuCl_4 + H_2O$, (F. 86—87°), derbe, glzd., rotgelbe Krystalle. Die für die Messung nicht geeignete Form der Salze ergab bei der mikroskopischen Unters. (C. A. TENNE), daſs dieselben sicher nicht dem rhombischen, sondern wahrscheinlich dem monoklinen System angehören. (B. **24**. 1364—1366. 11/5. [9/3.] Berlin. I. Univ. Lab. Nr. 826.) WACHTER.

Tizzoni und **Cattani**, *Widerstandsfähigkeit der Tetanusbacillen*. Dieselbe ist gegen die gebräuchlichen Desinfektionsmittel, selbst gegen Sublimat auſserordentlich groſs. Zu denjenigen Mitteln, welche selbst bei 24stündiger Einw. Tetanusbacillen nicht töten, gehören 5%ige Carbolsäure, 5%ige Salicylsäure, 2%ige Kreolinlösung, Jodoform, Jodoformäther u. viele andere. Als das einzig sichere Mittel stellte sich das Silbernitrat heraus, das in 1%iger Lsg. die Sporen in einer Minute tötete, in 1‰iger in 5 Minuten, während saure 1%ige Sublimatlsg. diese Wirkung erst nach 15 Minuten, saure 1‰ige erst nach 3 Stunden und gewöhnliche 1‰ige erst nach 4 Stunden erreichte. Der Abtötung ging allerdings erst ein Stadium der Wachstumsverringerung voraus, so daſs z. B. bei Sporen, auf welche eine 1‰ige saure Sublimatlsg. 30 Minuten lang eingewirkt hatte, erst mehrere Tage später Wachstum auf Gelatine erschien, als normaler Weise hätte eintreten müssen. Eine wesentlich stärkere Wirkung zeigte eine Lösung, welche 1/₀₀iges Sublimat, 5% Carbol- u. 0,5% Salzsäure enthielt, diese schwächte Tetanussporen schon nach 1 Minute Einw. ab u. tötete sie nach 25 Minuten. Tierversuche gaben im allgemeinen dieselben Resultate als die Züchtungsverss. auf Gelatine. Für die Sublimatlsgg. ergaben dieselben aber ein günstigeres Resultat, indem Sporen mit durch Sublimat verzögertem Wachstume nicht mehr infektionsfähig waren, immerhin war aber dazu noch eine $1^1/_2$ stündige Einw. der gewöhnlichen 1‰igen Sublimatlsg. erforderlich, während eine 1‰ige Silbernitratlsg. schon nach 1 Minute Einw. bloſs noch lokalen Tetanus u. nach 5 Minuten gar keine Krankheitssymptome mehr zulieſs. Vff. empfehlen, zur prophylaktischen Behandlung beschmutzter Wunden das Silbernitrat anzuwenden. (Cm. 1891. 366—67. 16/5.) SACHSSE.

G. Tizzoni u. **Giuseppina Cattani**, *Über die Eigenschaften des Tetanusantitoxins*. Vff. hatten gefunden, daſs das Blut der gegen Tetanus immun gemachten Tiere die Fähigkeit besitze, auch auſserhalb des Organismus das Toxalbumin des Tetanus unwirksam zu machen. Das Blutserum eines gegen Tetanus immun gemachten Hundes, steril gewonnen und aufbewahrt, behält bei niedriger (15° C.) Temperatur und im Dunkeln viele Tage lang seine antitoxischen Eigenschaften Tetanus gegenüber; bei 65° C. wird es geschwächt, bei 68° vernichtet; demnach scheint das Antitoxin zu den Eiweiſsstoffen zu gehören. Es ist nicht dialysierbar, wird von sehr geringen Mengen HCl schon in kürzester Zeit zerstört, wogegen von Milchsäure dazu schon gröſsere Mengen nötig sind. Kalihydrat in geringer Menge vermindert nicht die antitoxische Kraft des Blutserums, dagegen vollkommen bei gröſseren Mengen. Von konz. Ammonsulfatlösung wird das Antitoxin niedergeschlagen, bez. mechanisch von den ausfallenden Eiweiſsstoffen des Serums mitgerissen, wird aber in seinen Eigenschaften durch das Salz nicht beeinträchtigt. Wird eine gewisse Menge Blutserum mit A. gefällt, der Nd. im Vakuum getrocknet und nach SCHMIDT oder WITTICH zur Gewinnung von Enzymen behandelt, so zeigt es sich, daſs sehr kleine und kurze Zeit hindurch wirksame Mengen von dem Blutserum eines gegen Tetanus immunen Hundes genügen; um das Tetanusgift unschädlich zu machen; daraus folgern die Vff.,

dafs das in jenem Blutserum enthaltene Antitoxin ein Eiweifsstoff sei, dessen Haupteigenschaften denen der Enzyme entsprechen. Um zu sehen, ob es nicht vielleicht das Fibrinferment des Blutes selbst sei, welches das Tetanusgift unschädlich zu machen vermag, wurde wss. Blutegelextrakt, durch welches das Fibrinferment zers. wird, mit dem Antitoxin des Tetanus zusammengebracht. Da das letztere aber seine charakteristische Eigenschaft, Tiere zu immunisieren, hierbei nicht verlor, so ist es nicht identisch mit dem Fibrinfermente; es zeigte sich dabei, dafs das Blutegelextrakt aber nicht ganz ohne Einw. auf das Antitoxin war. Vff. untersuchen noch, ob das Tetanusantitoxin zu den Serinen oder Globulinen des Blutserums gehört. (CBk. **9**. 686—89. 26/5. [April] Bologna.) PROSKAUER.

A. Arnaud und **A. Charrin**, *Stoffwechsel der Mikroben.* Vff. haben untersucht, in welcher Weise der Kohlenstoff des Asparagins durch Kulturen von Bacillus pyocyaneus verwendet wird, indem sie bestimmten, wieviel davon in Form von CO_2, oder in Form von Protoplasma u. sekundären Produkten auftritt. In einer anderen Versuchsreihe wurde in ähnlicher Weise das Schicksal des Stickstoffs bei Kulturen von B. pyocyaneus auf Gelatine festzustellen gesucht. (Cr. **112**. 1157—60. [19/4.*].) SACHSSE.

Galezowski, *Pyoktanin u. Benzophenoneïd.* Da die chem. Zus. des Pyoktanins nicht bekannt ist, so suchte Vf. den Farbstoff im Verein mit PETIT durch Synthese aus Anilinfarbstoffen herzustellen. Aus dem vorliegenden Referate, welches sehr knapp gehalten ist, geht nicht hervor, welches Anilinderivat Vf. benutzt hat. Das Pyoktanin ist identisch mit Tetramethyldiamidobenzophenoid (Ist hier Methylenblau gemeint?), welches Vf. einfach *Benzophenoid* zu nennen vorschlägt. Es ist l. in W.; diese Lösung besitzt ausgesprochene desinfizierende Eigenschaften. (Sem. **10**. Nr. 58; CBk. **9**. 388.) PROSKAUER.

S. D. Kosturin u. **St. N. B. Kraïnsky**, *Über die vergleichende Wirkung der Fäulnisprodukte u. der Toxine von Tuberkelbacillen u. ihren Einflufs auf den Verlauf der experimentell hervorgerufenen Tuberkulose bei Tieren.* (Vorl. Bericht.) Vff. nennen Bakterienextrakte die eingedampften Filtrate der Nährfll., in denen Bakterien gezüchtet waren. Die Resultate ihrer Verss. waren die folgenden: Je komplizierter die Zus. des verfaulten Mediums ist, desto giftigere Prodd. bilden die Fäulniserreger darin. Am stärksten fiebererregende u. giftige Eigenschaften besitzen die verfaulten Aufgüsse von frischem Fleisch; nach Injektion derselben kann die Temperatur 42° erreichen. Dann folgt die Bouillon aus Fleisch und endlich Salzlsgg. (NÄGELI'sche Flüssigkeit). Komplete (genuine) Wasserextrakte wirken am stärksten, Weingeistextrakte am schwächsten. Die Fäulnisprodukte, welche sich zwischen dem 3. und 30. Tage des Fäulnisprozesses bilden, besitzen die energischste Wirk., nachher beginnt eine allmähliche Abschwächung; aber auch die Prodd. der mehr als ein Jahr dauernden Fäulnis behalten doch noch ihre Wirkung. Bei der subkutanen Injektion tritt die Temperaturerhöhung nach der ersten Stunde ein, sie erreicht ihre Norm zwischen 20—72 Stdn. Die Prodd. der 5—30 Tage lang dauernden Fäulnis rufen die Temperaturerhöhung rasch hervor, welche nach 24 Stdn. zur Norm zurückkehrt; die Produkte der länger dauernden Fäulnis erzeugen eine langsamere Temperaturerhöhung, welche zur Norm erst am Ende des zweiten oder Anfang des dritten Tages zurückkehrt. Der Gewichtsverlust ist proportional der Temperaturerhöhung u. ihrer Dauer. Die unmittelbare Injektion der Fäulnisextrakte ins Blut ruft nur unbedeutende u. nicht lange dauernde Erniedrigung des Blutdruckes u. Beschleunigung des Pulses u. der Atmung hervor. Auch die Tuberkelextrakte, aus den am meisten vom tuberkulösen Prozesse angegriffenen Teile der Lungen hergestellt, besitzen starke fiebererregende u. giftige Eigenschaften, dabei ist in den meisten Fällen in der ersten Stunde nach der Injektion eine unbedeutende Neigung zur Temperatursenkung (0,5°),

welche sich zwischen 5—6 Std. wiederholt, bemerkbar. Bei der Injektion von Tuberkelextrakten sinkt der Blutdruck schnell u. bedeutend, die stark beschleunigte Atmung und der Puls werden erst nach 5—8 Minuten normal, und der Rhythmus der Herzthätigkeit ist dabei auf längere Zeit bedeutend gestört. Tuberkelextrakte wirken stark u. rasch unmittelbar auf das Endocardium u. die Herzmuskulatur. Die Lsgg. der Wasserextrakte, ebenso wie die filtrierten verfaulten Fll. können wieder der Fäulnis verfallen, wobei ihre Wirkung abgeschwächt wird. Die Tuberkel- u. Fäulnisextrakte sind wahrscheinlich bei subkutaner Injektion im stande, bis zu einem gewissen Grade die weitere Entwickelung der Tuberkulose zu verhindern u. vielleicht das Tier gegen nachfolgende Infektion immun zu machen. Die Injektion von den obengenannten Extrakten macht wahrscheinlich den tuberkulösen Prozefs rein lokal, mit Neigung zum Übergang in Verkäsung. (Bkl. **28.** 509—13. 540—43. 566—70. April u. Mai. Charkow. Lab. f. allgem. Pathol.) PROSKAUER.

Rudolf Emmerich u. Otto Mastbaum, *Die Ursache der Immunität, die Heilung von Infektionskrankheiten, speziell des Rotlaufes der Schweine und ein neues Schutzimpfungsverfahren gegen diese Krankheit.* I. *Die Ursache der Immunität.* Vff. führen die Immunität auf das infolge cellularchemischer Funktionen nach Einführung pathogener Bakterien in den Tierkörper gebildete antibakterielle Gift zurück, wie dies früher EMMERICH bei Rotlaufbacillen u. Milzbrand nachgewiesen hatten. Durch weitere Verss. haben Vff. diese Theorie begründet u. kommen daher zu dem Ergebnisse, dafs die Ursache der Immunität in einem antibakteriellen, für die Körperzellen aber ganz unschädlichen Toxin bestehe, welches von den durch die neuerdings erfolgte Bakterieninvasion gereizten Körperzellen erzeugt wird, oder welches eine Verb. ist, die sich durch die wechselseitige Einw. der eigentümlich modifizierten Zersetzungsprodukte der Körperzellen u. der Stoffwechselprodukte der Bakterien bildet. Die Phagocytose spielt beim Mechanismus der Immunität keine Rolle. II. *Heilung des Rotlaufes u. ein neues Schutzimpfungsverfahren gegen diese Krankheit.* Die Heilfl. besteht im ausgeprefsten Gewebssafte von Kaninchen, welche durch Rotlaufbacillen gegen diese immun gemacht worden waren und im immunen Zustande vollvirulente Bacillen wiederholt subkutan erhalten hatten. Mit dieser Heilfl. wurden mit Erfolg Verss. an mit Rotlauf infizierten Mäusen und Kaninchen angestellt; der Gewebssaft immuner Tiere heilte nicht nur die erkrankten Tiere, sondern verlieh denselben auch eine gewisse Immunität. (AH. **12.** 274—327. München. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Justyn Karlinsky, *Untersuchungen über die Temperatursteigerung in beerdigten Körperteilen.* Während der Fäulnis der begrabenen Körperteile kommt eine Temperatursteigerung gegenüber der Bodentemperatur zu stande, u. zwar ist dieselbe in Leichen von Personen u. Tieren, welche an einer Infektionskrankheit erlagen, viel höher als in den gleichen Körperteilen an anderen Krankheiten zu Grunde gegangener Menschen u. Tiere. Unter Umständen vermögen sich Typhusbacillen in der faulenden Milz bis zu drei Monaten zu erhalten, und nur bei rascher Verwesung und Gegenwart einer gröfseren Menge von proteusartigen Fäulnisbakterien vermag ihre Vernichtung zu einem früheren Termine sich zu vollziehen. Vf. hat sogar beobachtet, dafs Typhusbacillen bis zu 5 Monaten im Boden lebensfähig bleiben können und nur im Boden, der mit Regenw. reichlich durchfeuchtet ist, in 7—14 Tage zu Grunde gehen. Somit dürfte die Rolle, welche der Boden bei der Entstehung von epidemischen Krankheiten spielt, nicht so gänzlich zu unterschätzen sein, umsomehr als die Typhusbacillen im Trinkwasser sich nur einer sehr kurzen Lebensdauer erfreuen. (CBk. **9.** 434—41. [Febr.] Konjica.) PROSKAUER.

Okada, *Über einen neuen pathogenen Bacillus aus Fufsbodenstaub.* Durch wiederholte Unterss. des zwischen den Brettern des Fufsbodens abgelagerten Staubes gelang es, einen Bacillus zu isolieren, welcher bei Versuchstieren äufserst giftige

Wirkk. zeigte. Derselbe besitzt mit dem EMMERICH'schen u. BRIEGER'schen Bacillus zwar Ähnlichkeit, ist aber nicht identisch damit, denn die letzteren haben auf Kartoffeln gutes Wachstum, was bei dem vom Vf. beschriebenen nicht der Fall ist. Auch vom PFEIFFER'schen Kapselbacillus ist ersterer durch geringes Wachstum der Kolonien auf den Nährsubstraten unterschieden. (CBk. **9.** 442—44. Tokio. Hyg. Inst. Berlin.) PROSKAUER.

H. W. Conn, *Über einen bittere Milch erzeugenden Mikrokokkus.* Aus einem bitteren Rahm konnten neue Bakterienarten isoliert werden, unter denen sich ein Mikrokokkus befand, welcher diese Eigenschaft dem Rahm beibrachte. Derselbe erscheint auf Gelatine häufig in Diplokokkenform, zeigt Neigung, in Agar Ketten zu bilden, ist aërob u. erzeugt, unter einer Glimmerplatte gezüchtet, Gasblasen. In diesem Falle verflüssigt er die Gelatine nicht, welche sonst flüssig wird. In Bouillon wächst der Mikrokokkus üppig u. macht dieselbe schleimig, ebenso verhält er sich zu sterilisierter Milch, die sehr bitter wird. Letztere gerinnt bei 35° an einem Tage unter Annahme einer schwach sauren Rk., das Koagulum löst sich wieder etwas auf u. wird, wie ein Vers. bewies, durch ein Enzym verursacht. Die aus dem mit diesem Mikroorganismus infizierten Rahm hergestellte Butter hatte einen schlechten Geschmack, ranzigen Geruch u. liefs sich nicht aufbewahren. Die in sterilisierter Milch erzeugte Säure ist Buttersäure. (CBk. **9.** 653—55. 23/5. [23/3.] Middletown.) PROSK.

G. von Lagerheim, *Zur Kenntnis des Moschuspilzes, Fusarium aquaeductuum Lagerheim (Selenosporium aquaeductuum Rabenhorst und Radlkofer, Fusisporium moschatum Kitasato).* Vf. verwirft den von KITASATO (**89.** I. 524) dem Moschuspilz beigelegten Namen, u. will jenen schon 1885 beobachtet haben, da der Pilz mit dem von RABENHORST u. RADLKOFER entdeckten Selenosporium aquaeductuum identisch ist. EYFERT beschreibt diesen Pilz, welcher in Braunschweig an den Mühlenrädern u. Turbinen oft in sehr grofser Menge vorkommt, ebenfalls. Vf. fand ihn in Nutzwässern Upsalas. In einem Spülbecken von Zink bildete er grofse, grauweifse Schleimmassen, an den trocknen Stellen einen lederartigen, schwarzbraunen Überzug. Auch im Würzburger W. hat Vf. ihn vorgefunden. Der Pilz gehört zu den Ascomyceten. (CBk. **9.** 655—59. 23/5. [März.] Quito.) PROSKAUER.

Arthur P. Luff, *Über die Beziehung der Ptomaïne oder tierischer Alkaloide zu den Infektionsfiebern.* Die Unterss. beschäftigen sich mit der Frage, ob im Harne infektiös Erkrankter irgend welche Ptomaïne oder Alkaloide vorhanden sind. Hierzu diente Harn von Typhus- u. Scharlachkranken, welche, während der Harn gesammelt wurde, keine Antipyretica erhielten. Aus einem Typhus- u. Scharlachharn wurde in der That ein krystallinischer Körper isoliert, welcher die Alkaloidrkk. gab, und den Vf. noch näher beschreiben wird. (Recent. Rep. Scient. Grants Com. of the British Med. Assoc. 1890; CBk. **9.** 665—66. 23/5.) PROSKAUER.

C. Lundström, *Die Zersetzung von Harnstoff durch Mikroben und deren Beziehungen zur Cystitis.* Vf. benutzte hierzu zwei Harnstoff zersetzende Mikroben, den Staphylococcus ureae cand. u. liquefaciens, u. eine Art der den Harnstoff nicht zersetzenden Streptoc. pyogenes. Die Staphylokokken waren aus cystischem, alkal. reagierendem, der Streptokokkus aus saurem, stark eiterhaltigem Harn isoliert. Alle drei waren fakultativ aërob. Gegen Harnstoff zeigten die beiden Staphylokokken gleiche Zersetzungskraft; aus der Bestimmung des aus der Zers. resultierenden Ammoniumcarbonates ergab sich, dafs diese nur in den ersten 4—5 Tagen gleichmäfsig zunahm, sie hängt also während dieser Zeit direkt von der Wirksamkeit der Kokken ab. Die Streptokokken brachten, in die Harnblase von Kaninchen einverleibt, Reizung u. Eiterung, aber keine ammoniakalische Zers. des Harns hervor. (Festschr. des pathol.-anat. Inst. Helsingfors 1890; CBk. **9.** 672. 23/5.) PROSKAUER.

Gabriel Roux, *Einige Bemerkungen zur Färbung von Tuberkelbacillen.* Vf.

macht darauf aufmerksam, bei den Färbemethoden, zu welchen Anilinöl angewandt wird, letzteres in reinem Zustande zu nehmen. Vergleichende Verss. mit den verschiedenen Färbemethoden, zu denen ein gut fraktioniertes u. ein braunes Anilin verwandt wurde, gaben bei dem nämlichen Sputum verschiedene Resultate. Das mit farblosem Öle behandelte Sputum liefs zahlreichere u. intensiver gefärbte Bacillen sehen, als das mit dem gefärbten Öle. Die Anzahl u. der morphologische Charakter der Bacillen wechselt bei der Anwendung verschiedener Färbemethoden. Zum Schlusse führt Vf. noch Mikroorganismen u. anatomische Elemente an, welche sich den Anilinfarbstoffen gegenüber wie die Tuberkelbacillen verhalten u. daher mit diesen verwechselt werden können. (La Province med. 1891. 37; CBk. **9.** 678—79. 23/2.) PROSKAUER.

E. Parietti, *Nachweis der Typhusbacillen im Trinkwasser.* Vf. gründet seine Methode auf die Thatsache, dafs in carbolsäurehaltiger Bouillon nur Typhusbacillen, aber nicht die meisten anderen Bacillen wachsen. Zu 10 ccm einer genau neutralisierten Bouillon setzt man 3, 6 u. 9 Tropfen einer Carbolsäurelsg. (5 g Carbolsäure, 4 g Salzsäure u. 100 g dest. W.) Solche Bouillonröhrchen werden dann mit einem bis zwölf Tropfen des zu unters. W. infiziert. Entwickelt sich nach 24 Stdn. im Brütschranke in den so behandelten Röhrchen eine Trübung, so ist es wahrscheinlich, dafs dieselbe durch Typhusbacillen bewirkt ist. Da aber einige Wasserbakterien auch auf einer solchen Bouillon fortkommen, so sind nebenher die sonst noch üblichen Methoden zur Differenzierung der Typhusbacillen anzuwenden. (Riv. d'Igiene e Sanit. publ. 1890. Nr. 11; Hyg. Rundsch. **1.** 337. 1/5.) PROSKAUER.

Physiologische Chemie.

A. Likiernik, *Das Lupeol.* (Z. **15.** 415—25. 13/5. [13/3.] Zürich, agrikulturchem. Laborat. d. Polytechn.; C. **91.** I. 415.) SACHSSE.

A. Likiernik, *Bestandteile der Samenschalen von Pisum sativum und Phaseolus vulgaris.* (Z. **15.** 426—35. 13/5. [13/3]. Zürich, agrikultur-chem. Laborat. des Polytechn.; C. **91.** I. 416.) SACHSSE.

E. Schulze und **A. Likiernik**, *Lecithin der Pflanzensamen.* Dem nach einer vorläufigen Mitteilung der Vff. erstatteten Referate (**91.** I. 364) ist nach dem Erscheinen der ausführlichen Arbeit noch einiges nachzutragen. Ein Weg zur Darst. des pflanzlichen Lecithins eröffnete sich durch die von SCHULZE u. STEIGER (**89.** I. 525) gemachte Beobachtung, dafs fein gepulverte Pflanzensamen bei erschöpfender Behandlung mit Ä. an diesen das Lecithin nur teilweise abgeben, dafs aber der ungelöst gebliebene Rest sich durch warmen Weingeist leicht ausziehen läfst, eine Beobachtung, die übrigens, wie Vff. hervorheben, auch an tierischen Objekten in ähnlicher Weise gemacht ist. Wenn man die lecithinhaltige Lösung, welche bei Behandelung der zuvor mit Ä. entfetteten Samen mit Weingeist entsteht, eindunstet u. den Rückstand mit Ä. behandelt, so wird das Lecithin von demselben leicht aufgenommen. Die so erhaltene Lsg. schliefst weder Glyceride, noch freie Fettsäuren, wachsartige Substanzen u. Cholesterin ein, ist aber keineswegs reine Lecithinlösung. Die neben dem Lecithin noch vorhandenen Stoffe lassen sich aber durch Schütteln der äther. Lsg. mit W. entfernen. Hierdurch entstehen zwar Emulsionen, die sich indes auf Zusatz einiger Kochsalzkrystalle klären, so dafs sich dann die wss. von der äther. Schicht leicht trennen läfst. Die nach diesem Verfahren gereinigte Lecithinlösung wird nun bei gelinder Wärme eingedunstet u. der Rückstand bei 50° mit absolutem A. behandelt, wobei er sich bis auf einen kleinen Rest auflöst. Die so gewonnene Lsg. liefert bei der Abkühlung in einer Kältemischung eine Ausscheidung, die nach dem Abgiefsen der Mutterlauge mit k. Weingeist gewaschen u. dann über

Schwefelsäure getrocknet wird. Das so erhaltene Prod. ist gelblich gefärbt, l. in Ä. und warmem Weingeist, mit W. aufquellend, sich aber nicht lösend, zwischen den Fingern knetbar, beim Erhitzen unter Bräunung sich zers. Seine äther. alkoh. Lsg. giebt mit Platinchlorid einen gelblich weifsen Nd., welcher in reinem Ä. l. ist. Auch alkoh. Kadmiumchlorid giebt eine weifsliche Fällung, welche sich in salzsäurehaltigem Weingeist l. Krystallisiert konnte das Prod. nicht erhalten werden. Der Phosphorgehalt betrug 3,67 u. 3,69%.

Der oben erwähnte, in absolutem A. bei 50° unl. Rückstand kann nach seinen Eigenschaften ebenfalls nur Lecithin gewesen sein. P-Gehalt 3,91%. Zwei andere Präparate ergaben 3,70 u. 3,81% P. Die Zersetzungsprodd. dieser Lecithine waren, wie schon in dem früheren Referate erwähnt, identisch mit denen des tierischen Lecithins: Cholin, Glycerinphosphorsäure u. fette Säuren (Ölsäure u. feste Fettsäuren, wahrscheinlich Stearinsäure u. Palmitinsäure). Nach dem letzteren Befunde ist das untersuchte Lecithin wahrscheinlich ein Gemenge mehrerer Lecithine. (Z. **15**. 405—14. [13/3.] Zürich, Laborat. d. Polytechn.) Sachsse.

A. Fick, *Zu Walther's Abhandlung über Fick's Theorie der Labwirkung und Blutgerinnung.* Vor kurzem (**91**. I. 755) hat Walther versucht, die vom Vf. ausgesprochene Vermutung (**89**. II. 456) über die Wirkungsweise der Fermente zu widerlegen. Vf. kann diesen Versuch nicht als gelungen betrachten, aus dem einfachen Grunde, weil er sich gar nicht gegen das eigentliche Argument seines Aufsatzes richtet, durch welches derselbe die Vermutung zu begründen suchte, dafs die Wirk. der Gerinnungsfermente in einer anderen Weise erfolgen müsse, als die der hydrolytischen Fermente. Der Beweisgrund besteht aber nicht in neueren Versuchen, sondern in der logischen Zergliederung des Begriffes eines Gerinnungsfermentes. Wenn ein Fermentteilchen die Wirkung hat, in einer Lsg. Gerinnung hervorzurufen, so mufs es sich, sowie es in die Lsg. eingetragen wird, sofort mit einer festen Schicht überziehen, sich also eben durch seine Wirk. von der Berührung mit anderen Molekülen des gerinnungsfähigen Körpers ausschliefsen. Diesen Schlufs gilt es zu entkräften, wenn man leugnen will, dafs die Wirk. der Gerinnungsfermente wesentlich anders gedacht werden mufs, als die der hydrolytischen. Dieser Schlufs, welcher den eigentlichen Inhalt des Vfs. kleiner Notiz bildet, wird von Walther gar nicht erwähnt. Im übrigen hält Vf. seine Beschreibung von der Gerinnung bei der Käsebereitung aufrecht, wenn er auch den Ausdruck „blitzschnell" nicht ganz wörtlich verstanden haben will. (PAr. **49**. 110—11.) Sachsse.

A. Béchamp, *Das Fibrin und die Blutgerinnung.* (BPar. [3.] **5**. 758—73. 20/5. — C. **91**. I. 706.) Sachsse.

A. Béchamp, *Antwort an Le Bel.* Die Antwort bezieht sich auf die Bemerkungen, welche Le Bel gegen die obige Arbeit des Vfs. früher (**91**. I. 707) gemacht hat. (BPar. [3.] **5**. 769—73. 20/5.) Sachsse.

A. Kossel, *Chemische Zusammensetzung der Zelle.* Vf. unterscheidet zwischen denjenigen Stoffen, welche in dem entwickelungsfähigen Protoplasma ohne Ausnahme vorhanden sind (primäre) und den zufälligen, welche für das Leben nicht unbedingt notwendig sind (sekundäre). Die Entscheidung, ob der Stoff zu den primären oder sekundären Bestandteilen gehört, ist in manchen Fällen äufserst schwierig. Es ist für diese Ziele durchaus notwendig, möglichst viele u. möglichst verschiedenartige protoplasmareiche Gewebe zu analysieren, nur diejenigen Stoffe, welche man in allen ohne Ausnahme vorfindet, darf man als primäre Zellstoffe ansehen. Die Betrachtung der Resultate solcher Analysen zeigt, dafs die primären, überall vorhandenen Stoffe zum Teil im Zellkerne ihren Sitz haben, zum Teil durch Cytoplasma u. Karyoplasma gleichmäfsig verbreitet sind, zum Teil dem Kerne fehlen u. nur im Cytoplasma vorkommen. Im letzteren Umstande findet man eine Erklärung für die Thatsache, dafs

kernreiche Gebilde, die wenig Cytoplasma besitzen, wie die Spermatozoïden, manche primäre Stoffe nur in äufserst geringer Menge enthalten. Die Stoffe, welche als primäre bezeichnet werden mögen, sind in folgende Gruppen einzuteilen: 1. Die Eiweifskörper und Nucleïne; 2. die Lecithine; 3. die Cholesterine; 4. die anorganischen Stoffe.

Man teilt die Eiweifskörper in einfache u. zusammengesetzte ein. Letztere, die Proteïde, enthalten das Molekül der einfachen Eiweifskörper in Vereinigung mit irgend einer organischen oder anorganischen Atomgruppe. Zu den Eiweifssubstanzen der letzteren Art gehören namentlich die phosphorhaltigen Proteïde, deren eines, das Vitellin, im Cytoplasma vorkommt, während ein anderes, das Nucleïn, dem Zellkerne angehört. Dem verschiedenen Vorkommen entsprechend, ist auch die Konstitution verschieden. Die Nucleïne liefern bei der Spaltung mit verd. Säuren aufser Eiweifs u. Phosphorsäure noch gewisse N-reiche Basen (Nucleïnbasen), welche bei der gleichen Zers. der Vitelline nicht gefunden werden.

Wenn man Nucleïn oder das zu derselben Gruppe gehörige Vitellin in HCl l. u. die Lsg. mit Pepsin versetzt, so scheidet sich ein Nd. aus, welcher aus einem Umwandlungsprod. des ursprünglichen Körpers besteht. Diese Substanz hielt man früher für identisch mit dem Nucleïn, indes mufs sie eine andere Konstitution haben, als diese, weil sie bei der Zers. nicht dieselben Prodd. liefert. Sie möge daher *Paranucleïn* heifsen. Der Phosphorgehalt des Paranucleïns ist nach Unterss. WALTHER's bedeutend höher, als der des ursprünglichen Vitellins (der Karpfeneier). Ein Teil des Eiweifses wird bei dieser Umwandlung abgespalten u. durch das Pepsin in Lsg. gebracht, ein anderer Teil bleibt in dem Paranucleïn mit Phosphorsäure vereinigt. Die chemische Verwandtschaft zwischen Nucleïnen u. Vitellinen läfst vermuten, dafs zwischen beiden auch physiologische Beziehungen bestehen, u. namentlich, dafs die Nucleïne zunächst aus den Vitellinen u. Caseïnen hervorgehen.

Der chemische Bau der Kernsubstanz ist dem des Vitellins u. Caseïns ganz ähnlich. Über die Zus. der Nucleïne haben neuere Unterss. von ALTMANN (**90.** I. 126) Aufschlufs gegeben, indem sie gezeigt haben, dafs das Nucleïn unter dem Einflusse von Alkalien in Eiweifs u. in eine eigentümliche Säure, die Nucleïnsäure, zerfällt. Die Analyse von Präparaten dieser Säure führt zu der Formel $C_{17}H_{26}N_6P_2O_{14}$ oder auch $C_{25}H_{36}N_9P_3O_{22}$. Sehr ähnlich ist die Nucleïnsäure mit dem Nucleïn des Lachsspermas, u. es scheint daher, dafs die Spermatozoiden des Lachses diese Säure, welche sonst nur in Verb. mit Eiweifs als Nucleïn vorkommt, im nicht gepaarten Zustande enthalten. Erhitzt man die Nucleïnsäure mit verd. Schwefelsäure, so spaltet sich Phosphorsäure ab, u. es läfst sich in Lsg. aufser beträchtlichen Mengen von Adenin und Guanin noch ein stickstoff- u. phosphorhaltiger Körper, über dessen Natur noch nichts bekannt ist, u. ein Kohlehydrat nachweisen. Wichtig ist es, Nucleïnsäuren verschiedenen Ursprunges auf diese Abspaltung von Kohlehydraten zu untersuchen, um zu entscheiden, ob dieser Befund etwa nur eine Eigentümlichkeit des Hefenucleïns ausmacht, oder ob das Vorkommen einer solchen Kohlehydratgruppe in solchen Eiweifskörpern allgemein ist.

Lecithin u. *Cholesterin* finden sich in kernreichen Zellen in ebenso grofser Menge wie in kernärmeren Elementen, u. man kann daraus den Schlufs ziehen, dafs diese Körper durch Karyoplasma u. Cytoplasma ziemlich gleichmäfsig verteilt sind. Von den anorganischen Elementen K, Na, Ca, Mg u. Cl weifs man, dafs sie in sehr weiter Verbreitung vorkommen, indes liegen nach dem Vf. bis jetzt doch keine zwingenden Gründe vor, alle diese Substanzen als primäre Bestandteile der Zelle anzusehen. Nur bezüglich des Kaliums scheint diese Annahme gerechtfertigt. Indes scheint nach einigen Verss., welche auf Vfs. Veranlassung angestellt wurden, dieses Element nur dem Cytoplasma u. nicht dem Karyoplasma anzugehören. (DBR. 1891. 181—86. 19/5. [30/1.].) SACHSSE.

W. Camerer, *Gesamtstickstoff, Harnstoff, Harnsäure und Xanthinkörper im menschlichen Harn.* Wenn man bei einem gesunden Erwachsenen die genannten Stoffe für eine Anzahl der 24 stünd. Harne. untersucht, so findet man gewöhnlich nur mäſsige Schwankungen der absoluten Werte. Auffallender sind die Schwankungen der relativen Werte, welche man erhält, wenn man das Verhältnis des N von Harnstoff, Harnsäure u. Xanthinkörper auf 100 Gesamt-N von Tag zu Tag berechnet. Gelegentliche Erfahrungen führten den Vf. auf die Vermutung, daſs die Gröſse dieser relativen Werte von der Art der Verköstigung abhängig sei, u. derselbe hat daher an sich selbst planmäſsige Versuche mit rein tierischer, rein pflanzlicher und gemischter Kost angestellt. Bezüglich des Einflusses der Kostform auf die relative Ausscheidung der verschiedenen Stoffe lassen sich folgende Ergebnisse besonders hervorheben. Der absolute N-Rest (aller N des Harns, welcher nicht in Harnstoff u. Ammoniak enthalten ist) ist von der täglichen N-Ausscheidung, also auch von der Gröſse der täglichen Eiweiſszufuhr ziemlich unabhängig. Auch der N der Xanthinkörper ist vom Gesamt-N fast unabhängig, seine Menge wird vermehrt durch Zufuhr von Pflanzenkost u. namentlich von grünem Gemüse u. Obst. Ein deutlicher Einfluſs des Weinkonsums auf den N-Rest, Harnsäure- u. Xanthinkörper-Ausscheidung tritt nicht hervor.

Da die Kostform namentlich auf dem Lande u. in kleinen Städten von der Jahreszeit nich wenig abhängig ist, so ist bei frei lebenden Personen ein Unterschied zwischen Sommer- u. Winterharn nachzuweisen, ebenso wie zwischen dem Harn der verschiedenen Geschlechter entsprechend der etwas verschiedenen Kost ein Unterschied besteht. Vf. schlieſst aus dem Verhalten der Xanthinkörper u. der Harnsäure, daſs in den untersuchten Fällen die Männer verhältnismäſsig mehr Fleisch, die Frauen mehr Gemüse u. Früchte genossen. Der Harn in den nächsten Stunden nach groſsen Mahlzeiten ist immer relativ reich an Harnsäure, der relative Gehalt an Xanthinkörpern hängt aber auch beim Verdauungsharn von der Kostform ab.

In dem nächsten Abschnitte seiner Arbeit bringt Vf. eine Zusammenstellung des reichhaltigen Materiales, welches derselbe über das Verhältnis des Harnstoff-N zum Gesamt-N, sowie über die 24 stünd. Harnstoffausscheidung des Erwachsenen angesammelt hat. Gegenwärtig umfaſst das statistische Material über die Gröſse des relativen N-Restes 457 24 stünd. Harne, geliefert von 32 Versuchspersonen. Der mittlere N-Rest derselben beträgt 10,58, genau soviel, wie Vf. bereits früher angegeben. Das Lebensalter (Kinder oder Erwachsene) scheint auf die Gröſse des relativen N-Restes keinen Einfluſs zu haben. Auch über die individuellen Schwankungen der täglichen Harnstoffausscheidung ist Vf. im stande, Mitteilungen zu machen, welche sich auf 248 Personen beziehen. Die mittlere tägliche Harnstoffmenge derselben ist 28,2 g. Je nach der täglichen Harnstoffausscheidung lassen sich diese 248 Personen (Erwachsene) in zehn Gruppen verteilen, nämlich:

Die tägliche Harnstoffmenge der Gruppe beträgt zwischen	5 und 10 g	10 und 15 g	15 und 20 g	20 und 25 g	25 und 30 g	30 und 35 g	35 und 40 g	40 und 45 g	45 und 50 g	50 und 60 g
Die mittlere Harnstoffmenge eines Individ. der Gruppe beträgt	6,9	13,0	17,3	23,1	27,4	32,3	37,0	42,1	47,4	58,2
Zahl der zur Gruppe gehörigen Individuen in % der Gesamtzahl	0,8	5,3	9,3	22,6	22,2	18,6	12,9	5,3	1,6	1,2

Im letzten Abschnitte seiner Abhandlung bringt Vf. eine Kritik der Versuchsmethoden, zum Teil verbunden mit einer „Abwehr gegen lange fortgesetzte Übergriffe Pflüger's". (ZB. **38**. 72—104. 27/5.) Sachsse.

Karl Klingenberg, *Studien über Oxydationen aromatischer Substanzen im tierischen Organismus.* Die Oxydationen aromatischer Körper verlaufen nach den

bis jetzt angestellten Unterss. im Organismus folgendermaßen: 1. Aromatische KW-stoffe. mit einer fetten Seitenkette werden meistens derartig oxydiert, daß die Seitenkette durch eine Carboxylgruppe ersetzt wird. Z. B. geben Toluol, Mandelsäure, Zimmtsäure etc. *Benzoësäure*, welche im Harn als solche oder mit Glykokoll als Hippursäure auftritt. — Ausnahme: Phenylessigsäure bildet direkt mit Glycocoll Phenacetursäure. 2. Substituierte KW-stoffe. mit einer Seitenkette geben substituierte Benzoësäuren oder Hippursäuren, zuweilen findet auch eine Oxydation durch Eintritt einer Hydroxylgruppe in den Benzolkern statt, wie z. B. bei o-Kresol. 3. Bei KW-stoffen. mit mehr als einer fetten Seitenkette am Benzolkern wird stets nur eine derselben zu Carboxyl oxydiert; z. B. wird aus Xylol Toluylsäure. 4. Aromatische KW-stoffe. ohne Seitenketten werden zu Phenolen mit meist einer Hydroxylgruppe oxydiert. Dasselbe Verhalten zeigen auch einige KW-stoffe. mit fetter Seitenkette und liefern z. B. Isopropylbenzol u. Butylbenzol, nicht Benzoësäure, sondern die betreffenden Oxyverbb. Die Hydroxylderivate treten im Harn nicht frei, sondern als Ätherschwefelsäuren oder Glykuronsäurepaarungen auf. Durch Spaltung der letzteren wurden zwei isomere Formen der Glykuronsäure $C_6H_{10}O_7$ erhalten, welche beide alkal. Kupferlsg. reduzieren, und von denen die eine rechts, die andere links dreht. Nur die rechtsdrehende Säure wurde krystallisiert erhalten. Gleichzeitige Paarung mit Schwefelsäure und Glykuronsäure geben (unter eventueller Oxydation): Benzol, Brombenzol, Amidobenzol, Cymol, Phenol, Chlor- u. Nitrophenole, Kresole, Thymol, Dioxybenzole, Anisol, Phenetol, Indol, o-Nitrophenylpropiolsäure. — Vf. stellte Verss. mit aromatischen Körpern, welche im Molekül mehr als einen Benzolkern enthalten, an. Den zur Fütterung dienenden Hunden konnte man zu bestimmten Tageszeiten ihren Harn entnehmen, wodurch man den gesamten 24stünd. Harn ohne Verlust erhielt. Resultate: 1. *Diphenyl*, C_6H_5—C_6H_5 (F. 70°), wird im tierischen Organismus zu *p-Oxydiphenyl*, $C_6H_5.C_6H_4OH$, (F. 164°, farbl. Nadeln, ll. in A., Ä.; Ausbeute ca. 18,5—29%) oxydiert (Ätherschwefelsäureverb.). Keine Störungen im Befinden der Hunde. 2. *Benzidin, p-Diamidodiphenyl*, $NH_2.C_6H_4$—$C_6H_4.NH_2$, (F. 122°), verhält sich nicht analog dem Anilin, wird nicht im Tierkörper zu Chinon oxydiert, wirkt nicht giftig u. geht in den Harn unverändert über. 3. *p-Dibromdiphenyl*, BrC_6H_4—C_6H_4Br, (F. 164°, farbl. Prismen aus sd. Bzl.), nicht giftig, erleidet im Organismus keine Oxydation durch Eintritt von Hydroxylgruppen. Eine Oxydation zu p-Brombenzoësäure findet wahrscheinlich nicht statt. 4. *p-Amidodiphenyl*, C_6H_5—$C_6H_4.NH_2$, (F. 49°, farbl. Blättchen aus h. W., giftig), führt den Tod unter Erstickungserscheinungen nach Verlauf von 2 Stdn. herbei, indem ähnlich wie bei Anilin, Hämoglobin zu Methämoglobin umgewandelt wird, u. die Blutkörperchen zerfallen. 5. *Carbazol, Diphenylimid*, $<[C_6H_4]_2>NH$, nicht giftig, wird im Organismus zu *Oxycarbazol*

C_6H_3—OH
| $>NH$
C_6H_4,

(F. 255—258°, weiße, mikr. Nadeln oder Blättchen, ll. in Ä., A., Bzl.; wl. in h. W., fast unl. in k. W.) oxydiert u. als Ätherschwefelsäureverb. durch den Harn ausgeschieden. — Extra corpus aus Carbazol ein Oxycarbazol zu erhalten, gelang nicht, da die Behandlung mit H_2SO_4 stets zu Disulfosäuren führte. 6. *Fluoren*, $<[C_6H_4]_2>CH_2$, wirkt nicht giftig. Der helle Harn reduzierte alkal. Kupferlösung nicht, eine Vermehrung der Ätherschwefelsäuren trat unerwartet nicht ein. 7. *Phenanthren*, $<[C_6H_4.CH]_2>$, u. *Phenanthrenchinon*, $<[C_6H_4.CO]_2>$, bewirken eine Verminderung der normalen durch die Eiweißfäulnis entstehenden Ätherschwefelsäuren im Harn, was wahrscheinlich auf eine antiseptische Wirkung zurückzuführen ist. Beide Substanzen wurden sehr gut vertragen. Glykuronsäuren waren nicht vorhanden. 8. *Diphenylamin*, C_6H_5—NH—C_6H_5, wird im Tierkörper zu *p-Oxydiphenylamin*, $HO.C_6H_4$—NH—C_6H_5, (F. 70°, fast weiße Nadeln oder Blättchen, ll. in Ä., A., Bzl.; l. in h. W.; intensive Grünfärbung mit konz. H_2SO_4 u. einer Spur von HNO_3), oxydiert. 9. *Diphenylmethan*, C_6H_5—CH_2—C_6H_5, verwandelt sich im Körper in *p-Oxydiphenylmethan*, $HO.C_6H_4$—CH_2—

C_6H_5, (F. 84°, farbl., seidenglzd. Nadeln aus h. W.). Das Befinden der Hunde war normal. Alkal. Kupferlsg. wird nicht reduziert, daher keine Paarung mit Glykuronsäure. — Diphenyl, Carbazol, Diphenylamin u. Diphenylmethan aufserhalb des Tierkörpers mittels Wasserstoffsuperoxyd u. etwas Natriumcarbonat zu oxydieren, gelang nicht; dagegen liefert Diphenylmethan beim Digerieren mit Kupferoxydul (frisch gefällt) Oxydiphenylmethan. — Als allgemeine Regel hinsichtlich der Hydroxylierung aromatischer Körper, sei es im Tierkörper, sei es aufserhalb desselben, ergiebt sich, dafs die eintretende Hydroxylgruppe bei einfach substituierten Körpern am leichtesten u. meist ausschliefslich die p-Stellung zu der besetzten Stelle einnimmt. Ist die p-Stellung schon besetzt, so erfolgt im tierischen Organismus keine Hydroxylierung, u. ist letztere dann auch extra corpus unwahrscheinlich. (Diss. v. Vf. Rostock. Inst. f. Pharmakologie u. physiolog. Chemie.) WACHTER.

R. Gottlieb, *Ausscheidungsverhältnisse des Eisens.* Den Nieren kommt die Fähigkeit der Eisenausscheidung gewifs nur in geringem Grade zu, da der normale Eisengehalt des Harns ein minimaler ist. Hingegen sahen viele Autoren das Eisen nach intravenöser u. subkutaner Einverleibung im Darminhalte wieder erscheinen. Quantitative Unterss. über den Eisengehalt des Darminhaltes sind indes bisher noch nicht angestellt, u. um diese Lücke auszufüllen u. womöglich die Wege des Eisens bei der Ausscheidung festzustellen, wurde die folgende Arbeit unternommen. Zur Injektion wurde ein organisches Metalldoppelsalz in schwach alkal. Lsg., u. zwar das weinsaure Eisenoxydnatron genommen, als Versuchstiere wurden Hunde benutzt. Die untersuchten Gewebe wurden vor der Prüfung auf Eisen blutfrei gemacht. Nach der intravenösen Eiseninjektion finden sich wechselnde, aber fast immer sehr beträchtliche Mengen des Metalles in dem Darme ausgeschieden, die Ausscheidung kann bis 70°/₀ des eingeführten Eisens betragen. Es geht ferner aus den Verss. hervor, dafs nach protrahierter Einführung des Eisens in den Kreislauf die gröfste Menge des Metalles sich in der Leber wiederfindet. Wohin gelangt nun das Eisen aus der Leber? Da die Ausscheidung bei subkutaner Einführung des Metalles so ungemein langsam erfolgt, sich aber endlich fast die ganze injizierte Eisenmenge in den Fäces wiederfindet, so mufs man wohl annehmen, dafs das Eisen auf seinem Wege zum Darme in der Leber festgehalten u. von da allmählich wieder an das Blut abgegeben wird. Die Epithelien des Darmkanales besitzen aber die Fähigkeit, diese nach u. nach in den Kreislauf eintretenden Eisenmengen in sich aufzunehmen u. in den Darminhalt auszuscheiden. (Z. **15.** 371—86. 13/5. [2/3.] Heidelberg. Pharmakolog. Inst.) SACHSSE.

E. Biernacki, *Verhalten der Verdauungsenzyme bei Temperaturerhöhungen.* Die Wirkung der Verdauungsenzyme hängt ab von Rk. u. Temperatur. In erster Beziehung verhalten sich bekanntlich die Enzyme verschieden, das eine wirkt am besten bei saurer, das andere bei alkal. Rk. Was die zweite Bedingung, die Temperatur anlangt, so entfalten die Enzyme ihre Wirkung am besten bei der Temperatur des menschlichen Körpers oder bei einer etwas höheren, bei niederer Temperatur ist die Thätigkeit der Enzyme sehr gering, bei höherer Temperatur werden die spezifischen Eigenschaften ganz vernichtet. Indes sind die die einzelnen Enzyme zerstörenden Wärmegrade nicht genau bekannt, ebensowenig wie wir wissen, ob unter dieser Grenze bei Einw. einer höheren Temperatur als das Optimum 40° die Eigenschaften der Enzyme in irgend welcher Weise modifiziert werden. Letztere Frage ist von besonderem Interesse bei der Unters. derjenigen Enzyme, die eine kompliziertere Thätigkeit entfalten, u. dies gilt namentlich für das proteolytische Ferment des Pankreassekretes, für das Trypsin. Angesichts des Mangels an entsprechenden Angaben wurde Vf. von KÜHNE veranlafst, den Einflufs der Erhitzung auf dieses Enzym zu untersuchen. Wird reines Trypsin in 0,25—0,5°/₀-iger Sodalsg. 5 Minuten lang auf

50° erwärmt, so wird seine Verdauungsfähigkeit völlig aufgehoben, dagegen üben einen solchen Effekt niedrige Temperaturen nicht aus, sogar wenn sie 15—20 Minuten lang einwirken. Die Temperatur von 45° schwächt indes schon 5 Minuten lang wirkend, u. zwar äuſsert sich die Schwächung in einer Verlangsamung des proteolytischen Prozesses, ohne daſs sonstige Modifikationen desselben eintreten. Nur eine Probe von reinem Trypsin erwies sich resistenter, da sie erst durch 55° vernichtet wurde, u. frisches Pankreassekret ertrug nicht nur 50°, sondern auch 55°, ohne eine Schwächung seiner tryptischen Eigenschaften zu erfahren.

Die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens konnte nur in gewissen Beimengungen des Trypsins gesucht werden. In dieser Richtung beobachtete Vf. zunächst, daſs gewisse Salze, schwefelsaures Ammoniak, Chlorammonium, salpetersaures u. phosphorsaures Ammoniak u. Chlornatrium schützend wirken. In Anwesenheit dieser Salze braucht man immer 60°, um das Trypsin zu zerstören. Die Mengen der Salze, welche schützend wirken, sind verschieden, von NaCl wird mehr gebraucht als von Ammoniaksalzen. Eine Vereinigung von zwei oder drei Salzen erhöht die schützenden Eigenschaften. Einen ähnlichen Einfluſs haben auch gewisse Eiweiſskörper (Albumose, Amphopepton u. Antipepton), dagegen fehlt derselbe bei Kohlehydraten, so daſs der schützende Einfluſs nur einigen Salzen u. Eiweiſskörpern eigen ist. Alle diese Verss. wurden in 0,25—0,5%-iger Sodalsg. angestellt. Bei neutraler oder schwach saurer Rk. ist das Trypsin noch weniger widerstandsfähig gegen die Erhitzung (45°), u. der schützende Einfluſs der Salze u. Eiweiſskörper fällt hierbei vollkommen weg. Man muſste erwarten, daſs es für neutrale oder schwach saure Trypsinauflösung Wärmegrade giebt, die die Verdauungsfähigkeit des Enzyms schwächen, ähnlich wie 45° für die alkal. Trypsinauflösung gilt. In der That beeinträchtigt bereits eine kurz andauernde Erhitzung auf 40° die Verdauungsfähigkeit der neutralen oder sauren Trypsinlsg., trotzdem dieselbe Temperatur für das Trypsin bei alkal. Rk. für ein Optimum gilt. Vergleicht man die saure Verdauung bei 35° u. die alkal. Verdauung bei 40°, so fällt der Unterschied in der Schnelligkeit durchaus nicht so groſs aus, wie gewöhnlich angenommen wird.

Die mit Trypsin gewonnenen Resultate regten zu gleichen Verss. mit Pepsin an. Die Temperatur, welche die peptische Fähigkeit aufhebt, liegt hier in saurer Lsg. bei 65°. Setzte man eins der oben beim Pepsin genannten Salze hinzu, so ging das Pepsin erst bei 70° zu Grunde, indes sind die schützenden Eigenschaften der Salze nicht so ausgesprochen wie beim Trypsin. Wie beim Trypsin die alkal., so schützt beim Pepsin die saure Rk. das Enzym u. vergröſsert seine Resistenz gegen die vernichtende Temperatureinwirkung. Von gröſserer Bedeutung für die Resistenz des Enzyms zeigte sich auch das Pepton, mit welchem der saure Magensaft erst bei 70° zu Grunde ging. Stärke u. Zucker schützten das Pepsin nicht.

Eine weitere Versuchsreihe mit dem amylolytischen Enzyme des Speichels, mit dem Ptyalin, gab analoge Resultate. Unfiltrierter frischer Speichel büſst seine Wirkung auf Stärke bei 75°, filtrierter dagegen schon bei 70° ein. Verdünnt man den filtrierten Speichel zehnmal mit destilliertem Wasser, so sinkt die aufhebende Temperatur auf 60°, obwohl die amylolytische Kraft des Speichels durch die Verdünnung an sich nicht merkbar vermindert wird. Der filtrierte Speichel zeigte eine schwachalkalische Rk., bei seiner Verdünnung mit W. nahm die Alkaleszenz stark ab, so daſs man die Rk. neutral nennen konnte. Statt mit W. wurde der Speichel mit 0,05%-iger Sodalsg. verdünnt, eine andere verd. Portion wurde mit Essigsäure schwach sauer gemacht. In diesen beiden Fällen ging sowohl der alkal. wie der sauer reagierende, verd. Speichel bei 60° ebenso zu Grunde wie die neutrale Auflösung. Auch hier erhöht der Zusatz von kleinen Salzmengen u. von Albumose u. Pepton den vernichtenden Wärmegrad von 60 auf 65°, beim Pepton sogar auf 70°. (ZB. **38**. 49—71. 27/5.) Sachsse.

Carl v. Noorden, *Alkohol als Sparmittel für Eiweifs unter verschiedenen Ernährungsverhältnissen.* Vf. hat durch STAMMREICH über dieses Thema in der Weise Verss. anstellen lassen, dafs die Versuchsperson zunächst mit bestimmter Nahrung in Stickstoffgleichgewicht gesetzt wurde. Nunmehr wurde an einem oder mehreren Tagen eine best. Menge von Kohlehydraten oder Fett weggelassen, u. dafür traten isodyname Mengen A. ein. Ist die eiweifssparende Kraft des A. gleich derjenigen von Kohlehydraten u. Fett, so mufs das Stickstoffgleichgewicht erhalten bleiben, ist sie gröfser, so wird das Gleichgewicht gestört. Drei nach diesem Plane angestellte Versuchsreihen ergaben zwar verschiedene Ergebnisse, jedoch liefsen sich dieselben einheitlich dahin deuten, dafs bei eiweifsreicher Kost die Kalorien des A. gut, bei eiweifsarmer Kost dagegen schlecht verwertet wurden. (Bkl. **28.** 554—58. 8/6. [14/5*.] Berlin. Ges. der Charitéärzte.) PROSKAUER.

Hermann Zillessen, *Bildung von Milchsäure und Glykose in den Organen bei gestörter Zirkulation u. bei der Blausäurevergiftung.* Auf Anregung HOPPE-SEYLER's suchte Vf. darüber Aufschlufs zu erlangen, ob es möglich ist, durch künstlich hervorgerufenen O-Mangel in den Organen des lebenden normalen Tieres die Bildung von Milchsäure und Zucker nachzuweisen. Um den O-Mangel in den Organen hervorrufen zu können, müssen die denselben zuführenden Arterien unterbunden werden, was bei Muskeln u. Leber verhältnismäfsig leicht ausführbar erscheint. Die in dieser Richtung an Muskeln angestellte Versuchsreihe ergab übereinstimmend, dafs im O-armen Muskel mehr Milchsäure und Zucker zur Ausscheidung gelangt, als dies bei normaler O-Zufuhr der Fall ist, u. zwar richtet sich die Mehrausscheidung dieser Spaltungsprodd. nach dem Grade der Absperrung der arteriellen Zufuhr. Dem entsprechend war bei einem Versuche, wo die Muskeln bei Entnahme des Blutes auf mechanische Reizung nicht mehr antworteten, die Menge der ausgeschiedenen Milchsäure, resp. Zucker am gröfsten; am kleinsten war sie bei zwei anderen Verss., bei welchen der Kollateralkreislauf am wenigsten behindert war. Auch in der Leber wird bei O-Mangel Milchsäure gebildet, oder vielmehr die O-arme Leber vermag nicht, die Milchsäure zu ihren normalen Ausscheidungsprodukten CO_2 und H_2O zu oxydieren, sondern läfst einen Teil der Milchsäure unzers. in das Blut übergehen. Man kann aus diesen Ergebnissen den Schlufs ziehen, dafs der bei vielen Krankheiten, welche einen O-Mangel der Organe zur Folge haben, gefundene verminderte Alkaleszenzgehalt des Blutes auf der Bildung von Milchsäure und einer dadurch bedingten Verarmung des Blutes an basischen Salzen beruht. ARAKI (**91.** I. 758) hat bewiesen, dafs nicht nur beim Atmen im O-armen Raume Milchsäure u. Zucker im Urine auftritt, sondern dafs auch nach CO-Vergiftung wie nach der Strychninvergiftung u. nach epileptischen Anfällen derselbe Befund im Harne gemacht wird. Da nun GEPPERT behauptet, dafs die CO_2-Menge des Blutes unter dem Einflusse der Blausäurevergiftung sehr erheblich sinkt, u. dafs das Sinken der Gewebsalkaleszenz eine spezifische Wirkung der Blausäure sei, so war zu prüfen, ob die Verminderung der Blutalkaleszenz nicht auch hier durch das vermehrte Auftreten von Milchsäure veranlafst sein könne. Aus den angestellten Verss. ergiebt sich in der That, dafs bei Blausäurevergiftung die Milchsäure im Blute bedeutend vermehrt ist. Auch der Zucker im Blute steigt infolge der Blausäurevergiftung, jedoch nicht in dem Mafse, dafs Glykose in den Urin übertreten könnte.

Durch CLAUDE BERNARD und W. PREYER ist bekannt, dafs bei mit Blausäure vergifteten Fröschen das venöse Blut eine hellrote Farbe annimmt, aber dieselbe nicht, wie bei den Säugetieren, bald wieder verliert, sondern während der Dauer der Vergiftung beibehält. Wie Vf. nachweist, beruht die Verschiedenheit der Blausäurewirkung, bezüglich der Verfärbung des Venenblutes bei Warm- u. Kaltblütern auf dem Unterschiede der Bluttemperatur. (Z. **15.** 387—404. 13/5. [10/3.] Strafsburg.) SACHSSE.

P. Albertoni, *Verhalten u. Wirken der Zuckerarten im Organismus*. In einer früheren Mitteilung (**89**. I. 608) hat Vf. die Absorption der Glykose unter natürlichen Verhältnissen im Organismus untersucht, er hat jetzt andere Zuckerarten, welche mit der Nahrung aufgenommen werden, einer ähnlichen Unters. unterworfen. Versuchsobjekte waren auch hier Hunde, welche, nachdem sie 24 Stdn. gefastet hatten, die Zuckerlsg. erhielten u. dann nach einer bestimmten Zeit durch Einspritzung von Luft in die Venen getötet wurden. Der Mageninhalt wurde dann gesammelt und untersucht. Experimentiert wurde mit Maltose, Rohrzucker u. Milchzucker. Maltose u. Rohrzucker wurden noch schneller absorbiert als Glykose, namentlich der letztere. In einer Stunde wurden 70—80 g von 100 absorbiert. Verschieden davon verhält sich der Milchzucker. Die absorbierte Menge ist verhältnismäfsig gering, namentlich aus Lösungen, welche spezifisch schwerer sind als das Blut, und schwankt zwischen 20—40°/₀. Auch in den Eingeweiden, aufser dem Magen, findet sich immer eine gewisse Menge des Zuckers. Bemerkenswert ist ferner die Thatsache, dafs Magen u. Eingeweide zusammen mehr Fl. als gegeben ist enthalten, um so mehr, wenn die Lsg. konzentriert war. Verdünntere Lsgg. von Milchzucker wurden leichter absorbiert. Das Verhältnis, in welchem sich der Zucker in der Milch befindet, ist für die Absorption passend, und man begreift daher, dafs der Zucker mit den anderen Bestandteilen der Milch gleichzeitig absorbiert wird. Laktose u. Lävulose üben auf den Zirkulationsapparat eine eigentümliche Wirkung aus, welche zum Teil identisch, zum Teil entschieden derjenigen entgegengesetzt ist, welche Vf. für Glykose, Maltose Saccharose beschrieben hat. Erstere vermehren den Blutdruck um 10—20 mm, vermehren aber nicht, sondern vermindern die Pulsfrequenz. Die Vermehrung des Druckes hängt von der direkten Einw. auf das Blut ab. Die auf natürlichem Wege absorbierten Zucker vermehren die Temperatur des Körpers nicht, u. die Beobachtung von Butte beruht auf den besonderen Umständen, unter denen er experimentierte. (ACF. **13**. 145—59. [15/2.*] Bologna.) Sachsse.

Agrikulturchemie.

L. Ketjen, *Beseitigung und Verwertung der Fäkalstoffe*. Um unter allen Umständen ein Absatzgebiet für die Fäkalstoffe zu liefern, schlug Vf. 1889 vor, die gesammelten Fäkalwässer zu erhitzen, damit das NH_3 auszutreiben u. auf $(NH_4)_2SO_4$ zu verarbeiten. In Amsterdam wurden ein Jahr lang diese Versuche im grofsen durchgeführt u. ergaben günstige Resultate. Die Wässer werden auf 112° erhitzt u. dabei völlig desinfiziert. Der Apparat ist dem ähnlich, welcher zur Verarbeitung der Gaswässer angewandt wird. — Die Amsterdamer Fäkalwässer enthalten: 2,018 °/₀ Trockensubstanz, 0,193 °/₀ freies NH_3, 0,078 °/₀ anorg. geb. NH_3 u. 0,055 °/₀ org. geb. NH_3, 0,131 °/₀ P_2O_5 und 0,069 °/₀ K_2O. Der Destillationsrückstand zeigt nur noch 0,00848 °/₀ NH_3. Aus 8750 cbm Fäkalwasser, 123 000 kg CaO (153 000 kg Kohlen) u. 72000 H_2SO_4 (60° Bé.) wurden 72100 kg $(NH_4)_2SO_4$ gewonnen, nebenbei ein kalkhaltiger Düngestoff der Zus.: 41,603 °/₀ Trockenverlust, 52,270 °/₀ $CaCO_3$, 0,518 °/₀ N (wovon 0,0323 °/₀ NH_3), 0,155 °/₀ K_2O, 1,157 °/₀ P_2O_5 u. 5,307 °/₀ Verschiedenes. Nach A. Mayer ist dieser Düngestoff zur Melioration CaO-armer Erdsorten, z. B. für saure Wiesen, zur Herbstdüngung für Kleiboden etc. geeignet. — In Amsterdam wird eine Anlage gebaut, mittels welcher täglich 250 cbm Fäkalwasser verarbeitet werden sollen. Das Verfahren soll rentabel sein und besitzt den Vorteil, die Fäkalstoffe in einen hygienisch unbedenklichen Zustand überzuführen. (ZAng. 1891. 294—95. Amsterdam.) Hefelmann.

A. Müntz, *Bildung der Nitrate in der Ackererde*. Untersucht man die Ackererde, so findet man den gröfsten Teil des oxydierten Stickstoffs in Form von Nitraten,

während Nitrite nur spurenhaft und mehr zufällig auftreten. Bringt man aber die nitrifizierenden Bodenorganismen in flüssige Kulturmedien, wie sie in Laboratorien üblich sind, so wird man überrascht von der Menge von Nitriten, welche sich gleichzeitig mit den Nitraten oder auch fast ausschliefslich bilden. Giebt es nun Organismen mit verschiedenem Oxydationsvermögen, von welchen je nach dem Medium die einen oder die anderen vorwalten, oder giebt es in der Erde Rkk., welche die Nitrite in dem Mafse, wie sie sich bilden, in Nitrate umwandeln? Wendet man auf die Oxydation des N die Angaben der Thermochemie an, so steht fest, dafs die Verb. von N und O zur Bildung von salpetriger Säure, welche unter Wärmeabsorption stattfindet, die Dazwischenkunft einer äufseren Energie notwendig macht, und man erklärt sich daher, warum unter den Bodenorganismen nur die, welche mit besonderen Eigenschaften begabt sind, diese Verb. realisieren können. Ist aber einmal das erste Stadium der Oxydation erreicht, so scheint die letzte Fixierung von O, welche die salpetrige Säure in Salpetersäure überführt, leicht zu sein und nur von rein chemischen Vorgängen oder den gewöhnlichen Verbrennungsorganismen abzuhängen. Hierüber hat Vf. einige Versuche angestellt, indem er salpetrigsauren Kalk in verd. Lsg. zunächst der Wirkung der atmosphärischen Luft aussetzte. Indes blieb die Lsg., auch wenn ihre Oberfläche möglichst vergröfsert war, selbst nach 6 Monaten vollständig unverändert. Dies Verhalten wird indes ein anderes, wenn man in die Lsg. des Nitrits CO_2 einleitet. Letztere, in grofser Menge auftretend, zers. das Nitrit, macht salpetrige Säure frei. und diese oxydiert sich nun zu Salpetersäure, wenn gleichzeitig O vorhanden ist. Läfst man durch eine Lsg. des Calciumnitrites ein der Bodenatmosphäre ähnlich zusammengesetztes Gemenge von Luft und CO_2 hindurchgehen, so verwandelt sich das Nitrit in Nitrat. Die Nitrite im Boden können daher nicht lange solche bleiben, weil sich CO_2 und O mit ihnen fortwährend in Berührung befinden.

Um sich zu überzeugen, dafs diese Oxydation unabhängig von den Nitrifikationsorganismen stattfinden kann, brachte Vf. Ca-Nitrit in Erde, welche $^1/_2$ Stunde lang auf 100° erhitzt worden war. Hierdurch werden die wenig widerstandsfähigen Nitrifikationsfermente getötet, während die gewöhnlichen CO_2-erzeugenden Organismen lebend bleiben. Auch unter diesen Umständen vollzieht sich die Oxydation der Nitrite und ist in wenigen Tagen vollendet. Das Vorhandensein von Nitraten verlangt also keineswegs die Existenz eines speziellen Salpetersäurefermentes. Die Aufgabe der Organismen, welche N an O binden können, beschränkt sich auf die Bildung der Nitrite, es sind Salpetrigsäurefermente (vgl. **91**. I. 327), die letzte Umwandlung in Nitrate übernehmen dann indirekt andere Mikroorganismen des Bodens durch die von ihnen erzeugte CO_2 nebst dem Luftsauerstoff. (Cr. **112**. 1142—44. [19/4.*].) Sachsse.

T. L. Phipson, *Geruch der Gartenerde nach einem Sommerregen*. Die Veranlassung zu der Veröffentlichung dieser aus dem Jahre 1865 stammenden Beobachtungen ist die Abhandlung von Berthelot u. André (**91**. I. 891) über denselben Gegenstand. Vf. findet, dafs der fragliche Geruch von dem äther. Öle der Pflanzen abstammt. Während des heifsen, trocknen Wetters absorbiert der poröse Erdboden den Wohlgeruch von Tausenden von Blüten u. giebt ihn wieder her, wenn der Regen in die Poren eindringt. Da der Erdgeruch namentlich bei gewissen Kalkböden auftrat, so wurde hier der Vers. gemacht, die Natur der riechenden Substanzen näher zu bestimmen. Verf. zers. eine grofse Menge des Bodens mit verd. HCl u. leitete die CO_2 durch verschiedene Absorptionsmittel, von denen indes nur Bromwasser den eigentümlichen Geruch festhielt. Bei vorsichtigem Eindampfen desselben bei niederer Temperatur blieb ein gelbliches, in A. l., nach Cedernholz riechendes Produkt zurück, welches die gröfste Ähnlichkeit mit Bromcedren hatte. (ChN. **63**. 179. 17/4.) Sachsse.

Fausto Sestini, *Vegetationsversuche mit Weizen unter Ersatz von Magnesia durch Beryllerde.* Die zu den Verss. dienenden Weizenkörner stammten von Pflanzen ab, welche Vf. bei früheren Verss. in Sandkultur u. bei Anwendung von Beryllerde statt der Magnesia bereits erzogen hatte. Da aber den damaligen Pflanzen in dem Sande immerhin etwas Magnesia zu Gebote gestanden hatte, so waren die Resultate nicht eindeutig und wurden daher in mit HCl ausgekochtem, reinem Quarzsande wiederholt. Bei dem Fehlen der Magnesia absorbiert die Pflanze Beryllerde u. vegetiert gut bis zur Blüte. Bei der Samenbildung kann indes die Beryllerde die Magnesia nicht vollständig vertreten u. die Pflanze vollzieht daher dieselbe nur kümmerlich; die Samen, welche entstehen, sind klein, dürftig u. wenig keimfähig. (Staz. **20**. 256—58. März. Pisa. Agrikulturchem. Lab.) SACHSSE.

J. H. Vogel, *Rübenanbauversuche in Portugal.* Vf. berichtet über Verss., die in dieser Beziehung teils von einer deutschen Gesellschaft in sehr geschickter Weise, teils auch von der Versuchsstation Coimbra angestellt wurden. An der Möglichkeit einer rentablen Rübenzuckerindustrie ist danach nicht zu zweifeln, vorausgesetzt, dafs die politischen Verhältnisse ruhige u. gesicherte sind. (LJa. **39**. 87—106. 17/5. Coimbra.) SACHSSE.

K. Müller, *Über getrocknete Rübenschnitzel.* Das Trocknen geschieht, soweit bekannt, überall nach dem BÜTTNER-MEYER'schen Verfahren. Bevor die Schnitzel in den Ofen gelangen, werden sie abgeprefst, oder, nachdem sie mit einer dünnen Kalkmilch getränkt sind. Praktisch ist dieses von hoher Bedeutung, da man von derartig gekalkten Schnitzeln nur etwa $^2/_3$ der Menge erhält, u. zu trocknen hat, demnach die Trocknungskosten vermindert u. die Leistungsfähigkeit der Anlage erhöht wird. Alle Trockenschnitzel, welche Vf. untersucht hat, liefsen sich wieder aufweichen u. hatten dann den Charakter von frisch gewonnenen Schnitzeln. Die Zus. der Trockenschnitzel war folgende:

	Ungekalkte Schnitzel aus			Gekalkte Schnitzel aus			
	Weetzen	Gronau	Mittel	Rethen	Rethen	Weetzen	Mittel
Proteïn . . .	8,13%	8,45%	8,29%	7,63%	7,56%	7,63%	7,61%
Fett	0,86	0,90	0,88	0,88	0,90	0,73	0,84
Stickstofffr. Stoffe	61,45	60,83	61,14	60,37	57,49	61,86	59,91
Rohfaser . . .	17,22	17,53	17,38	18,10	16,97	16,44	17,17
Asche	4,57	3,92	4,24	5,26	7,87	5,57	6,23
Feuchtigkeit .	7,77	8,37	8,07	7,76	9,21	7,77	8,24

Das Proteïn war verdaulich in den ungekalkten Schnitzeln zu 87,7%, in den gekalkten zu 83,6%, auch die sonstigen Eigenschaften waren gute, die Resultate der Ernährungsversuche ebenfalls zufriedenstellende. (Land- u. forstwirt. Vereinsbl. 1891. 11/4.; MZ. **20**. 395—96. Hildesheim. Landw. Vers.-St.) PROSKAUER.

Alexander Müller, *Die schwedischen Heringskuchen* Zur Herstellung des Heringsfutters benutzte man anfänglich gemahlenes Heu u. Stroh; Vf. lenkte zuerst die Aufmerksamkeit auf die Konservierung der Fischereiabfälle durch Pöckelung u. Trocknung mittels Kalisalz, welche C. WEIGELT ganz unabhängig jetzt ausführt. Vf. erklärt sich gegen die Benutzung von Heu- u. Strohmehl, u. will lieber Leguminosenmehl oder getrocknete Biertreber verwendet wissen. So werden jetzt Heringskuchen mit Hafermehl bereitet; dieselben besitzen nach einer Analyse von H. v. GEYERFELDT in Gothenburg 6,7% W., 18,5% Fett, 40,3% Proteïn, 28% Kohlehydrate etc., 6,5% Asche, hauptsächlich Calciumphosphat. Über den Futterwert liegen gute Erfahrungen vor. Wenn auch der Verein der Molkerei-Instruktoren gegen die Heringskuchen sich ausgesprochen hat, so ist doch die Angelegenheit wert, weiter verfolgt zu werden.

Vielleicht ist es WEIGELT gelungen, die Nachteile, welche das Fischfutter noch besitzt, durch sein Verfahren zu beseitigen (vgl. das folgende Referat). (MZ. **20.** 405 bis 407. 2/5. Berlin.) PROSK.

Curt Weigelt, *Die Abfälle der Seefischerei. Experimentelle Unterss. über deren Natur, Menge, Verarbeitung u. Verwertung auf Veranlassung der Sektion für Küsten- und Hochseefischerei des Deutschen Fischvereins ausgeführt.* Der Bericht umfaſst neben den zoologischen Ergebnissen einer wissenschaftlichen Expedition die Verss. zur Wertbestimmung u. Verarbeitung der unverwertbaren Meertiere, welche das Schleppnetz neben den Speisefischen an Bord brachte, zu Kraftfutterstoffen u. Düngemitteln. Die Arbeit enthält eine Menge von Analysen von Fischen u. beleuchtet in eingehendster Weise die Frage der Nutzbarmachung der Fischereiabfälle für die Landwirtschaft, welche letztere Vf. durch Patent (Nr. 44 447 nebst Zusatz) geschützt hat. (Sonderbeilage zu Mitteil. d. Sektion für Küsten- und Hochseefischerei 1891. 1—115. Berlin.) PROSKAUER.

C. Petersen, *Zum Einflusse der Fütterung auf den Fettgehalt der Milch.* Die Arbeit bezieht sich auf die gleichbetitelte Mitteilung von KIRCHNER (**91.** I. 1065) u. DETTWEILER, u. stellt die Ergebnisse der wissenschaftlichen Forschung denen der praktischen Erfahrung gegenüber. Vf. sucht nachzuweisen, daſs diese Frage noch nicht geklärt ist und führt eine schriftliche Äuſserung AUGUST DETTWEILER's an. (MZ. **20.** 421—23. 6/5.) PROSKAUER.

Domenico Martelli, *Der weiſse Senf als Futterpflanze und Gründüngungspflanze.* Verf. hat den weiſsen Senf in der Blüte mit folgendem Resultate untersucht: I lufttrockene Substanz, II im natürlichen Zustande, III prozentische Zus. der Reinasche.

	I	II		III
Wasser	14,271	74,654	CaO	34,696
Proteïnsubstanz .	11,137	3,293	MgO	5,955
Reinasche . . .	12,143	3,590	K_2O	16,894
Ätherextrakt . .	3,614	0,916	Na_2O	5,725
Rohfaser	18,233	5,391	Fe_2O_3	7,367
N-freie	40,602	12,156	SO_3	9,710
	100,000	100,000	P_2O_5	6,353
			SiO_2	4,051
			Cl	11,909
				102,660
			—O für Cl	2,683
				99,977

(Staz. **20.** 240—46. März. Pisa.) SACHSSE.

J. H. Vogel, *Der Einfluſs des Wasserkonsums auf den Nährstoffverbrauch der Tiere.* Die Verss. wurden mit Leineschafen des Göttinger Landschlages angestellt, die bei einer scheinbaren Körperoberfläche erwachsener Tiere u. bei einem Alter von $1^3/_4$ bis 2 Jahren noch nicht das Lebendgewicht eines erwachsenen Leineschafes erreicht hatten. Die Tiere erhielten ein Futter, bei welchem sich ihr Körpergewicht nicht irgendwie erheblich änderte. Die Ergebnisse lassen sich in folgender Weise zusammenfassen. Ein zunehmender Wasserkonsum läſst eine regelmäſsige Steigerung des durch Lunge u. Haut ausgeschiedenen W. im allgemeinen nicht erkennen, doch ist bei bedeutender Vermehrung der Wasseraufnahme eine gröſsere Ausscheidung des W. in obiger Form wohl ohne Zweifel vorhanden. Die Vermehrung der Wasserdampfausscheidung steht zu der Vermehrung des Wasserkonsums scheinbar nicht im gleichen Verhältnisse, wenigstens läſst sich bei den vorliegenden Verss. ein solches absolut nicht erkennen. Die im Durchschnitte in Dampfform ausgeschiedene Wasser-

menge erreichte nur in $^1/_8$ der Fälle die von MÄRCKER u. MORGEN angenommene Höhe von 40%, blieb vielmehr im Durchschnitte noch um 10% hinter derselben zurück u. näherte sich der von HENNEBERG dafür berechneten Menge ziemlich. Die Verss. haben ferner die Thatsache, dafs übermäfsiger Wassergenufs dem Fleisch- u. Fettansatze schädlich werden kann, bestätigt, wenn auch der Schaden, wenigstens in dem vorliegenden Falle, kein sehr beträchtlicher war. Die Schlüsse, die aus dem Verhalten der Wasserausscheidung der beiden $1^3/_4$—2 jährigen Hammel gezogen wurden, lassen sich im allgemeinen auch auf vollständig ausgewachsene Hammel derselben Rasse bei Verabreichung eines auf das Körpergewicht nicht wesentlich einwirkenden Futterquantums erweitern. Die im Durchschnitte von den beiden $4^1/_2$ jährigen Hammeln dieser Versuchsreihe nicht in „Wasser in Harn, Kot u. Wolle in Prozenten des in Futter u. Tränke aufgenommenen W." ausgeschiedene Wassermenge beträgt 16,36% gegen 30,78% in der früheren Reihe. Im Durchschnitte sämtlicher Verss. würde diese Menge 23,57% betragen, also sich mit der von HENNEBERG hierfür berechneten Menge von 25,80% fast vollständig decken. Es mufs ein Umstand existieren, der in weit höherem Grade als der Wasserkonsum auf die Ausscheidung von Wasserdampf durch Lunge u. Haut einwirkt, so zwar, dafs bei beträchtlich zunehmendem Wasserkonsum eine nicht unerhebliche Verminderung der Wasserdampfausscheidung durch Lunge u. Haut stattfinden kann. (JLw. **39.** 37—64. 17/5. Coimbra. Portugal.) SACHSSE.

Patente.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M. *Darstellung von Phenylhydrazinderivaten.* 1 Mol. Natriumäthylat wird mit etwa 3 Mol. Essigäther überschichtet, dazu 1 Mol. Ameisensäureäther zugefügt und das Ganze in Eiswasser stehen gelassen (12 Stunden). Das Gemisch wird trübe u. erstarrt zu einem Brei. Das Produkt wird mit Eiswasser u. Ä. versetzt, durchgeschüttelt und die alk. Lsg. einlaufen gelassen in die essigsaure Lsg. von 1 Mol. Phenylhydrazin. Es scheidet sich ein Öl aus, das krystallinisch erstarrt. Der so erhaltene Körper ist das Hydrazon

$$C_6H_5NH-N{=}CH.CH_2.CO_2C_2H_5.$$

Erhitzt man das bei Einw. von Phenylhydrazin auf das Reaktionsprod. zwischen Ameisensäure- und Essigester resultierende, zunächst ölige, allmählich krystallinisch erstarrende Prod. in Lsg. von Toluol (Benzol etc.) längere Zeit (ca. 2 Stunden), so krystallisieren beim Erkalten derbe Krystalle eines Körpers vom F. 152—154° aus. Dieser Körper hat alle Eigenschaften eines Pyrazolons. (Pbl. **12.** 190. DRP. 55117. 7/5. 90.)

W. W. Wenski, Berlin. *Entfettung oder Entölung fett-, bez. ölhaltiger Stoffe.* Knochen werden zur Gewinnung des Fettes, welches sich durch die ganze Masse derselben verteilt vorfindet, gebrochen der Zentrifugierung unterworfen, u. zwar unter direkter oder indirekter Erwärmung, durch warme Luft, Dampf oder W., um das Fett dünnflüssig zu machen, so dafs es der Zentrifugalkraft zu folgen vermag. Besonders das Knochenöl in den Bein- u. Hufknochen der Pferde, Rinder u. Schafe ist bei gewöhnlicher Temperatur so dickflüssig, dafs es ohne Erwärmung nicht abzusondern sein würde. Die Absicht des Erfinders richtet sich auch auf die Entfettung beliebiger anderer fett- oder ölhaltiger Stoffe des Tier- u. Pflanzenreiches, z. B. Wolle, Fleisch, Raps, Leinsaat, Nüsse und Ölfrüchte. (Pbl. **12.** 78. DRP. 55055. 7/5. 90.)

A. Fölsing, Düsseldorf. *Elektrolytische Klärung u. Entfärbung von Gerbstoffextrakten und Lohbrühen.* Die mit Oxalsäure und Kochsalz versetzten rohen Gerbstoffauszüge werden der Elektrolyse unterworfen, wodurch die Harz-, Pflanzenschleim- und Farbstoffanteile derselben als flockiger Niederschlag zur Abscheidung gebracht werden sollen. (Pbl. **12.** 76. DRP. 55114. 3/4. 90.)

Schlufs der Redaktion: den 16. Juni 1891.

Chemisches Central-Blatt.

1891 Band I. No. 2. 8. Juli.

Anorganische Chemie.

A. Fock u. **K. Klüss**, *Zur Kenntnis der thioschwefelsauren Salze* (V, vergl. **90**. II. 201). Durch Lösen von frisch gefälltem HgO in $K_2S_2O_3$-Lsg. erhält man beim Verdunsten das Salz $5K_2S_2O_3.3HgS_2O_3$, prismatisch monosymmetrisch, 0,332 : 1 : 0,318, β 88° 9', opt. Axenebene = Symmetrieebene, aus W. umkrystallisierbar; setzt man der Lsg. überschüssiges $K_2S_2O_3$ zu u. verdunstet über H_2SO_4, so erhält man $3K_2S_2O_3.HgS_2O_3 + 3H_2O$, kurz prismatisch, monosymmetrisch, 1,4843 : 1 : 0,9463, β 78° 55'. Dieses Salz wird durch W. zers. Durch noch gröfseren Überschufs an $K_2S_2O_3$ wird $5K_2S_2O_3.HgS_2O_3 + H_2O$ gebildet, kurz prismatisch, asymmetrisch, 0,7034 : 1 : 0,6761, A 88° 42', B 93° 39', C 88° 32', α 88° 36', β 93° 41', γ 88° 27'. Gleiche Mengen $K_2S_2O_3$ und $HgCy_2$ geben beim Verdunsten der Lösung das Salz $K_2S_2O_3.HgCy_2 + H_2O$, kurz prismatisch, tetragonal, 1 : 0,54 635. (B. **24**. 1351 bis 55. 11/5. [30/4.].) WAGNER.

Robert Otto, *Bildung von Dithionsäure aus primärem Natriumsulfit mittels Jod.* Der Eintritt der von SOKOLOW u. MALSCHEWSKI beschriebenen Rk.:

$$2NaSO_2OH + 2J = \begin{matrix} SO_2.OH \\ | \\ SO_2.OH \end{matrix} + 2NaJ,$$

welche zur Bild. von Dithionsäure führt, ist von SPRING u. BOURGEOIS angezweifelt worden, u. der Vf. hat gemeinsam mit A. HOLST das Verhalten von Natriumdisulfit gegen Jodjodnatriumlsg. von neuem geprüft. Es ergab sich, dafs in der That Dithionsäure dabei gebildet wird, u. zwar in etwa 20—21 % der theoretischen Ausbeute. Der Rest der SO_2 geht in H_2SO_4 über. Zur Reindarstellung des Natriumdithionates wurde das Reaktionsprod. zur Trockne eingedampft u. mit A. extrahiert, wodurch das NaJ entfernt wird. Im Extraktionsrückstande wurde das Natriumsulfat in Nitrat übergeführt u. die Lsg. der Natronsalze mit A. fraktioniert ausgefällt. Dabei scheidet sich zuerst das Natriumdithionat aus, welches von kleinen Mengen mit ausgeschiedenen Nitrates durch nochmaliges Lösen in W. u. Behandeln mit A. getrennt wird. Die Unters. des Natriumdithionates ergab den für das Salz $Na_2S_2O_6 + 2H_2O$ geforderten Gehalt an H_2O, SO_2 u. SO_3.

Zur quantitativen Bestimmung der Dithionsäure empfiehlt es sich, dieselbe mit HCl im Überschusse so lange im offenen Kölbchen zu kochen, bis keine SO_2 mehr entwickelt wird; in der Fl. wird dann die aus $H_2S_2O_6$ entstandene H_2SO_4 wie gewöhnlich bestimmt. (A. **229**. 171—77. Braunschweig. Techn. Hochschule.) BODL.

Henri Moissan, *Über die Stellung des Fluors in der Reihe der Elemente.* Das Fluor und das Chlor bieten in einigen ihrer Verbb. gewisse Analogien; die Metallfluoride sind z. B. isomorph den Chloriden, u. auch die Verbb. mit den Metalloiden besitzen analoge Zus. Verschieden verhalten sich beide Elemente insofern, als die Fluorverbb. mit den Metalloiden flüchtiger sind, als die entsprechenden Chloride. Dagegen liegt F. der Fluormetallverbb. höher wie derjenige der Chloride; Aluminiumchlorid schmilzt zwischen 186—190°, bei 350° ist die Verb. gasförmig; das Fluoraluminium dagegen ist bei dieser Temperatur nicht flüchtig u. widersteht selbst der Rotglut. Folgender Vergleich von F. einiger Chloride u. Fluoride zeigt dies ferner deutlich:

F. von	liegt beim Chlorid	Fluorid
K	bei 738°	bei 789°
Na	„ 772°	„ 902°
Rb	„ 719°	„ 753°
Ca	„ 719°	„ 902°
Sr	„ 825°	„ 902°
Li	„ 598°	„ 801°
Ag	„ 260°	„ 435°.

Man kann sagen, daſs die Metalloidfluoride meist gasförmige Körper sind, bez. flüchtiger als die Chloride, während umgekehrt die Metallfluoride schwerer schmelzbar als die Metallchloride sind. K von HF liegt bedeutend höher, als der von HCl. CaF_2 nähert sich mehr dem CaO, als dem $CaCl_2$; AgF ist in W. l., das AgCl unl. Das Al_2Cl_6 zers. sich mit W., das Al_2F_6 ist unl. u. sehr beständig. Endlich stehen auch die Neutralisationswärmen der HF durch Metalloxyde (nach Guntz) den Sulfaten näher, als denjenigen der Chloride. So neigt also das F in seinen Eigenschaften sich bald dem Chlor, bald auch dem O zu. Endlich besitzt auch das F eine bedeutend gröſsere Verwandtschaft zu den Elementen u. zers. Verbb. schnell u. leicht, welche vom Chlor nur schwer angegriffen werden. Der K. der organ. Fluorverbb. liegt niedriger wie derjenige der Chloride, Bromide u. Jodide, z. B. C_2H_5F sd. bei —32°, C_2H_5Cl bei —12°, C_2H_5Br bei +38,8°, C_2H_5J bei +72°. Die Ä. des F nähern sich mehr seinen Metalloidverbb., man muſs also dieses Element an die Spitze der Chlorgruppe stellen; auch wirkt das F derart auf organische Verbb. ein, daſs keine intermediären, sondern die letzten Prodd. der Einw. entstehen, nämlich HF u. Kohlenstofffluorid. F zers. W. bei gewöhnlicher Temperatur, kurz es besitzt unter allen Elementen die gröſste chem. Energie. (JPCh. [5.] **23**. 489—93. 15/5.) Proskauer.

H. N. Warren, *Siliciumhäute*. Durch Einw. von Siliciumfluorid auf zur Rotglut erhitztes Magnesium, bis die Hälfte des Metalles verbraucht war, wurde eine Magnesiumsiliciumlegierung dargestellt u. durch Schmelzen unter einer Decke von Magnesium-, Kalium- u. Natriumchlorid gereinigt. Diese giebt bei Behandlung mit Essigsäure Siliciumwasserstoff (vgl. **88**. 1525). Als auf dieses Gas in einer Glasröhre starke Induktionsfunken einwirkten, bedeckte sich die Wandung der Röhre mit einer Haut von Silicium. Wurde ein Gemisch von Siliciumwasserstoff u. Leuchtgas angewendet, so bestand die Haut aus einem Gemische von Silicium u. Kohlenstoff. Die Anwendung dieser Häute als Fäden in Glühlampen führte direkt zu keinem günstigen Ergebnisse, wohl aber zur Auffindung einer anderen nicht mitgeteilten Methode, haltbare Fäden aus Kohlenstoff u. Silicium zum Gebrauche in Glühlampen darzustellen. (ChN. **63**. 240.) Bodländer.

Robert Otto u. **D. Drewes**, *Ein Doppelsalz aus Jodmagnesium und Jodblei*. In ähnlicher Weise wie die Vff. früher das Salz $PbCl_2.2MgCl_2 + 13H_2O$ erhalten hatten (**90**. II. 618), stellten sie durch Eintragen von Jodblei in sd. konz. Jodmagnesiumlauge das Joddoppelsalz, $PbJ_2.2MgJ_2 + 16H_2O$, dar, welches beim Erkalten sich in honiggelben Krystallen ausscheidet; dieselben sind nach der von Kloos vorgenommenen Untersuchung wahrscheinlich rhomboedrisch u. vielleicht mit dem Chlordoppelsalze (trotz des verschiedenen Wassergehaltes? Ref.) isomorph. Bei 140° verliert das Salz sein Krystallwasser, zers. sich bei 150° unter Abspaltung von Jod, zerflieſst an der Luft unter Ausscheidung von Jodblei u. zerfällt, mit W. übergossen, sofort in sich lösendes Jodmagnesium u. ungelöst bleibendes Jodblei. (Ar. **229**. 179 bis 181. Braunschweig. Techn. Hochschule.) Bodländer.

Arthur Richardson, *Die Zersetzung des Chlorsilbers durch das Licht*. Es sollte untersucht werden, ob Chlorsilber, welches unter W. dem Lichte ausgesetzt u. dadurch geschwärzt worden war, Sauerstoff enthält u. welche Rolle das W. bei der

Zers. des Chlorsilbers spielt. Bei Exponierung von reinem Chlorsilber wurde die Entwickelung von Sauerstoff beobachtet, von dem ein Teil als Ozon zugegen war. Waren kleine Mengen W. vorhanden, so konnten darin Chlor u. HCl nachgewiesen werden. Bei Ggw. von viel W. war nur HCl, aber kein Chlor entstanden. Die Anwesenheit von auch nur kleinen Mengen HCl im W. wirkt sehr stark verzögernd auf die Zers. des AgCl ein, u. es hängt dies damit zusammen, daſs Chlor sich mit W. um so langsamer zu HCl u. Sauerstoff umsetzt, je mehr HCl schon im W. vorhanden ist, u. daſs andererseits AgCl um so langsamer zers. wird, je mehr Chlor im W. gelöst ist. War AgCl in einer 0,9%ig. HCl-Lsg. dem Lichte ausgesetzt worden, so waren aus dem AgCl 0,201 g Chlor frei gemacht, von denen 13,7% als freies Chlor zugegen waren, während dieselbe Menge AgCl in reinem W. 0,276 g Chlor entband, wovon 0,9% freies Chlor waren.

Zur Untersuchung des geschwärzten Chlorsilbers auf Sauerstoff wurde ein Präparat genommen, welches während der Exponierung 8% seines Chlorgehaltes verloren hatte. Dasselbe wurde bei 110° getrocknet u. in einem Strome reinen, aus Natrium u. W. entwickelten Wasserstoffes geglüht. Das Gas passierte darauf Absorptionsröhren, die mit P_2O_5 gefüllt waren, von welchem vorgängige Versuche ergeben hatten, daſs es HCl nicht absorbiere. Die Absorptionsröhren zeigten nach sieben- bis achtstündiger Dauer des Versuches eine so geringe Zunahme, daſs man die Anwesenheit einer Sauerstoffverb., eines Oxychlorides, in dem geschwärzten AgCl nicht annehmen kann, sondern schlieſsen muſs, daſs ein Subchlorid darin enthalten ist. (LChS. [7/5.*]; ChN. **63.** 244.) Bodländer.

Josef Steinschneider, *Über die Phosphate des Kupfers.* Cu-Phosphate wurden von Berzelius, Mitscherlich, Rammelsberg, Metzner u. Weineck durch Einw. von Na_2HPO_4 auf $CuSO_4$, von Debray u. Sarrazin durch Einw. von H_3PO_4 auf $CuCO_3$ unter Druck dargestellt. Nach ersterem Verfahren wurden erhalten: $2CuO,P_2O_5$; $3CuO,P_2O_5$; $8CuO,3P_2O_5$, nach letzterem Verfahren die Salze $3CuO,P_2O_5$ u. $4CuO,P_2O_5$. Vf. hat die Einw. von Na_2HPO_4 auf $CuSO_4$ nach allen Richtungen hin studiert und die Bedingungen, unter denen sich die verschiedenen Salze bilden, festgestellt. Im zweiten Teile der Arbeit hat Vf. den Einfluſs des Na_2HPO_4 auf $CuCl_2$ u. auf $Cu(NO_3)_2$ erörtert, ferner das vierbasische Cu-Phosphat u. die Debray'schen Phosphate studiert.

A) 1. *Einw. von Na_2HPO_4 auf überschüssiges $CuSO_4$.* Es bildet sich nicht, wie Rammelsberg angenommen, ein Salz $8CuO,3P_2O_5$, sondern ein Doppelsalz: $3Cu_3P_2O_8 + NaH_2PO_4$. Bei sehr groſsem Überschuſs von $CuSO_4$ bildet sich, wie bereits Rammelsberg feststellte, das normale Salz $Cu_3P_2O_8$. Beide Salze liefern beim längeren Auswaschen die von Debray, Sarrazin u. Friedel unter Druck dargestellte Verb. $4CuO,P_2O_5$. Na-Acetat erzeugt im Filtrate einen Nd. von $3Cu_3P_2O_8 + NaC_2H_3O_2$.

2. *Einwirkung von überschüssigem Na_2HPO_4 auf $CuSO_4$.* Es entstehen stets zwei Doppelsalze von der Formel $2Cu_3P_2O_8 + Na_2HPO_4$ u. $3Cu_3P_2O_8 + Na_2HPO_4$ und zwar zunächst das erste, aus dem sich dann bei längerem Auswaschen das zweite bildet.

B) 1. *Einwirkung von Na_2HPO_4 auf $CuCl_2$ im Überschuſs.* Teils direkt, teils nach Abzug von $4CuO,P_2O_5$ u. $CuO,CuCl_2$ ergaben sich Körper von der Formel $3Cu_3P_2O_8 + 2NaCl$, in einem Falle das Salz $5Cu_3P_2O_8 + 3NaCl$.

2. *Einwirkung von überschüssigem Na_2HPO_4 auf $CuCl_2$.* Dieselbe Apatitverb. wie bei 1.

C) 1. *Einwirkung von Na_2HPO_4 auf $Cu(NO_3)_2$ im Überschuſs.* Bei geringem Überschuſs entsteht ein Doppelsalz $Cu_3P_2O_8 + NaH_2PO_4$, bei sehr groſsem Überschuſs $Cu_3P_2O_8$ u. eine kleine Menge bas. Cu-Nitrat.

2. *Einwirkung von überschüssigem Na_2HPO_4 auf $Cu(NO_3)_2$*. Es entsteht ein Doppelsalz der Formel: $18CuO,8P_2O_5,3Na_2O$ oder $6Cu_3P_2O_8 + 3Na_2O,P_2O_5$, welches durch Auswaschen zers. wird.

D) *$4CuO,P_2O_5$*. Wie schon erwähnt, durch Auswaschen von $Cu_3P_2O_8$ erhalten. Zus. $4CuO,P_2O_5 + H_2O$ (Libethenit). Verändert sich beim Sd. mit $AgNO_3$ nicht, während sich $Cu_3P_2O_8$ mit $AgNO_3$ quantitativ in $Cu(NO_3)_2$ u. Ag_3PO_4 umsetzt. NH_3 u. $(NH_4)_2CO_3$ lösen $Cu_3P_2O_8$ sofort auf, $4CuO,P_2O_5$ erst nach längerem Stehen. $Ba(OH)_2$ zers. ersteres, letzteres dagegen nicht. JK wird durch $Cu_3P_2O_8$ zersetzt, durch $4CuO,P_2O_5$ nicht, $Na_2S_2O_3$ l. $Cu_3P_2O_8$ in der Kälte, $4CuO,P_2O_5$ erst beim Kochen.

E) *Saures Cu-Phosphat.* Wie DEBRAY erhielt Vf. beim Erwärmen von H_3PO_4 mit $CuCO_3$ auf 70° ein Salz $3CuO,P_2O_5 + 3H_2O$, beim Neutralisieren von H_3PO_4 durch $CaCO_3$ liefs sich in der Lsg. ein saures Salz CuO,P_2O_5 nachweisen. — Im allgemeinen zeigen die Phosphate in ihrer Bildungsweise u. Zus. grofse Ähnlichkeit mit en Arsenaten des Cu (vergl. HIRSCH **91.** I. 15), während jedoch Verbindungen der Formel $8CuO.3As_2O_5$ u. $5CuO,2As_2O_5$ bekannt sind, existieren, entgegen der früher mehrfach gemachten Annahme, solche bei Cu-Phosphat nicht, sondern man erhält nur $Cu_3P_2O_8$ u. Doppelsalze derselben. Während Vf. durch Einw. eines grofsen Überschusses von $CuSO_4$ oder $Cu(NO_3)_2$ auf Na_2HPO_4 das normale Salz $Cu_3P_2O_8$ direkt darstellen konnte, konnte das normale Salz $Cu_3As_2O_8$ nur aus den Filtraten einiger Präparate auf Zusatz von Na-Acetat erhalten werden, in welchem Falle Vf. ein Doppelsalz von $Cu_3P_2O_8$ u. $Na_2C_2H_3O_2$ fand. (Diss. Halle a/S. 1890. Berlin. Lab. v. JUL. PHILIPP.) HEFELMANN.

E. Péchard, *Neue Wolframsäure.* Nach einer kürzlich gemachten Mitteilung des Vf.'s wandelt Wasserstoffsuperoxyd alkal. Wolframate in löslichere Verbindungen um, wahrscheinlich, ähnlich wie dies bei Molybdaten (**91.** I. 862) der Fall ist, in Hyperwolframate. Dampft man die mit Superoxyd behandelte Lösung eines Wolframats im luftleeren Raume ein, so erhält man einen Sirup, aus welchem sich allmählich weifse Krystallnadeln abscheiden, welche beim Trocknen zunächst W., dann unter stürmischer Entwickelung Sauerstoff verlieren u. sich in gewöhnliches Wolframat umwandeln. Die Formel dieses Salzes war $NaO.2HO.W_2O_7$ u. entspricht somit den gehegten Erwartungen eines Hyperwolframates. Auch ein Ammoniumhyperwolframat wurde dargestellt. Alkalien zerstören diese Salze unter O-Entwickelung, weshalb man zu ihrer Darst. saure u. nicht die gewöhnlichen neutralen Wolframate anwenden mufs, welche immer alkal. reagieren. Eine Lsg. der Hyperwolframate treibt Jod aus Jodkalium aus u. zers. HCl unter Cl-Entwickelung. (Cr. **112.** 1060—62. [11/5.*].) SACHSSE.

Gerhard Krüfs u. **Karl Ohnmais,** *Über Sulfosalze des Vanadins.* Von den im periodischen System zu einer Gruppe gehörenden Elementen Vanadin, Niob und Tantal bildet nur das erstere als Sulfosäure mit Sulfobasen Salze, worüber Mitteilungen von BERZELIUS, E. W. KAY, NORBLAD u. G. KRÜSS vorliegen: Die Existenz dieser Sulfosalze wurde von Vff. endgültig festgestellt, u. hierbei wurden folgende Verbb. erhalten: 1. *Normales Ammonium-o-sulfovanadat*, $(NH_4)_3VS_4$ (rhombische Krystalle, Prismen, vom Aussehen des Permanganates mit schwach grünl. Flächenschimmer u. stahlblauviolettem Flächenglanz, ziemlich beständig in trockener Luft, ll. in W. mit violetter Farbe, Zers. der Lsg. unter H_2S-Abscheidung, swl. in $NH_4.SH$, D. 1,6202), erhalten a. durch Einleiten von H_2S (rascher Strom, Eiskühlung), in eine kalt gesättigte Lösung von Ammoniummetavanadat, NH_4VO_3 in Ammoniak (D. 0,898), bis sich die zuerst ausgeschiedene braune Masse wieder löst, und Krystalle abgeschieden werden, b. durch Zusatz von frischem, unter Eiskühlung vollständig gesättigtem Ammoniumsulfhydrat (aus Ammoniak, D. 0,898), zur ammoniakalischen Lösung von

Kaliummetavanadat oder Natriumpyrovanadat. Ammoniumsulfovanadat fällt aus Lösungen von Schwermetallen (Zn, Mn, Cu, Ag) die Sulfide oder Vanadinsulfosalze. 2. *Ammoniumpyrooxyhexasulfovanadat*, $(NH_4)_4V_2S_6O$ (Krystalle von etwas dunklerer Farbe als die vorige Verb.; D. 1,7155, ll. in W. mit kirschroter Farbe), erhalten durch Einw. von H_2S auf eine Lsg. von Ammoniummetavanadat in Ammoniak von D. 0,9512. Mit Zunahme von D. des verwendeten Ammoniaks tritt ein allmählicher Übergang aus dem normalen o-Sulfosalz in das Pyrosulfosalz neben gleichzeitiger Bildung von Oxysalz ein, u. hängt daher die Zus. der Sulfosalze u. Oxysulfosalze des Vanadins von der Konzentration der zur Darst. dienenden Alkalisulfhydrate ab. Lsgg. des $(NH_4)_4V_2S_6O$ geben, wie die Verb. $(NH_4)_3VS_4$, mit den alkal. Erden und mit Mg keine Ndd., dagegen solche mit Schwermetallen. 3. *Kaliumpyrooxyhexasulfovanadat*, $K_4V_2S_6O + 3H_2O$ (Farbe u. Oberflächenglanz wie bei frisch bereitetem Permanganat; D. 2,1443, schm. im Krystallwasser zu einer kirschroten Fl., stark hygroskopisch; dunkelrot, l. in W.), erhalten mittels trockenem H_2S u. einer Lösung von Kaliummetavanadat (6 g) in Kalilauge (20 ccm, D. 1,472) unter Eiskühlung; qualitative Eigenschaften der Lösungen wie bei Körper (2). 4. $K_8V_4S_{12}O_2 + 3H_2O$ (D. 2,1195, Krystalle, Rkk. wie bei Verb. 3), als Ausscheidung aus der Mutterlauge der Verbb. (3) beim Einengen derselben im Vakuum über P_2O_5. 5. *Gemischte Ammonium- und Kaliumsulfovanadate* (schöne Krystalle ohne bestimmte Zus.), aus den Mutterlaugen von $(NH_4)_3VS_4$ u. K_3VS_4. Das Ammonium- u. das Kaliumsalz sind isomorph. 6. *Natriumorthooxytrisulfovanadat*, $Na_3VS_3O + 5H_2O$ (dunkelrotbraune Krystalle mit starkem Flächenschimmer, ll. in W., Lösung kirschrot, unbeständig; wl. in absol. A.), erhalten durch Einwirkung von H_2S auf Natriumvanadat $(Na_4V_2O_7 + 18H_2O)$ bei Anwesenheit überschüss. Alkalis; wobei vorteilhaft zuerst Natriumsulfhydratlösung hergestellt wird. 7. *Natriumorthooxymonosulfovanadat*, $Na_3VSO_3 + 10H_2O$ (orangerot, mikrokrystallin., D. 1,7727°, goldgelbe Lsg. in W.), erhalten durch Zusatz von Natriumsulfhydrat zur bis zum Sieden erhitzten Lsg. von Natriumvanadat $(Na_4V_2O_7 + 18H_2O$, 3 g) in 20 ccm W. u. Überschichten der Lsg. mit A. (vierfache Menge). — Bestimmungsmethoden: a. *Vanadin* in Ammoniumsulfovanadaten direkt als Vanadinpentoxyd durch Glühen an der Luft; b. *Vanadin* und das *fixe Alkali* in einer Portion: Es wird alles Vanadin nach der FRIEDHEIM'schen Methode durch $Hg_2(NO_3)_2$ und überschüssiges HgO nach vorheriger Oxydation mit rauchender Salpetersäure, Verdampfen der Säure, Lösen in Ammoniak, Verdunsten des Überschusses, schwaches Ansäuern mit HNO_3, ausgefällt, der Nd. in h. HCl gelöst, das gelöste Quecksilber durch H_2S entfernt, das Vanadylchlorid mittels HNO_3 zu Vanadinsäurehydrat oxydiert, dieses mittels NH_3 in das Ammoniumsalz übergeführt u. dieses geglüht. — Das die Alkalien u. das überschüss. Quecksilbersalz enthaltende Filtrat wird zur Entfernung von Hg mit H_2S behandelt, dann mit H_2SO_4 eingedampft u. das primäre Sulfat durch Überleiten eines mit NH_3 beladenen Luftstromes in der Glühhitze in normales sekundäres Salz übergeführt. — c. *Ammoniak* wurde nach der Destillation des Salzes mit KOH wie gewöhnlich titriert. — d. Der *Schwefel* wurde mit KOH u. Bromwasser oxydiert u. als $BaSO_4$ gewogen. — Das W. wie gewöhnlich bei schwefelhaltigen Körpern bestimmt (Glühen mit $PbCrO_4$ und CuO etc.). — e. Die spez. Gewichte nach der PETTERSON'schen Methode durch Wägung unter Chlf. nach Auspumpen aller Luft aus den Salzen bei 15°. (A. **263**. 39—72. 14/3. [10/8. 90.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) WACHTER.

Organische Chemie.

Ad. Claus, LXXXVIII. *Zur Kenntnis der gemischten fettaromatischen Ketone u. ihrer Oxydation durch Kaliumpermanganat.* (Fortsetzung von **91**. I. 501.) Infolge der großen Löslichkeit der Salze der p-Xylyloxyessigsäure lassen sich nur

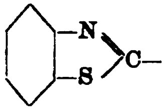
wenige durch doppelte Zers. darstellen. Das neutrale Natriumsalz giebt Ndd. mit Bleiacetat (weiſs, flockig), mit Eisenchlorid (gelb); *Natriumsalz* (Nadeln); IX. *Äthyl-p-cymylketon (Propiono-p-cymon),* $C_6H_3(CH_3)^1(CO.C_2H_5)^2(C_3H_7)^4$, (K. 254°, farblose, stark lichtbrechende Fl., ll. in Ä., A., CS_2, Bzl., Chlf., unl. in W., nach E. JANSSEN), erhalten aus Cymol (100 g), überschüss. Propionylchlorid (100 g) u. Al_2Cl_6 (100 g) unter CS_2. Das Keton wird mittels Natriumamalgam oder Zinkstaub und Kali zu dem sekundären Alkohol, $CH_3.C_3H_7.C_6H_3.C(H.OH).C_2H_5$ (K. gegen 300°, gelbl. Öl), reduziert, durch HNO_3 oder $KMnO_4$ zu (4) Methylisophtalsäure oxydiert. Bei gemäſsigter Oxydation mit $KMnO_4$ resultiert die p-Cymyl-α-ketoncarbonsäure, wie sich u. a. aus der Reduktion der letzteren zu Cymoloxyessigsäure, $(CH_3)^1(C_3H_7)^4.C_6H_3.(CO.CO_2H)^2$ (F. 123°, farbl. Nadeln) ergiebt. — Das Cymylpropionsäureamid konnte aus dem Äthylcymylketon mit Schwefelammonium (WILLGERODT'sche Rk.) nicht erhalten werden, u. entstand hierbei Propylcymol $(CH_3)^1(C_3H_7)^4.C_6H_3(C_3H_7)^2$ (K. 230°, farbl. Öl). Erwähnt sei, daſs BORNHÄUSER mit anderen aromatischen Äthylketonen substituierte Propionsäureamide erhielt. — X. *(norm.) Propyl-p-cymylketon (Butyro-p-cymon),* $C_6H_3(CH_3)^1(CO.C_3H_7)^2(C_3H_7)^4$ (K. 265—266°, farbl., stark lichtbrechende Fl., mit Wasserdampf kaum flüchtig, leichter als W., allmählich gelb werdend), wird mit Natriumamalgam oder Zn u. KOH zu dem sekundären Alkohol $CH_3.C_3H_7.C_6H_3.C(H.OH).C_3H_7$ (K. über 300°, ölige, gelbliche Fl.), reduziert u. durch $KMnO_4$, wenn die Oxydation nicht zu weit ging, stets nur zu Cymyl-α-ketoncarbonsäure oxydiert. Daſs letztere keine γ-Ketoncarbonsäure ist, ergiebt sich aus ihrer Reduktion zu Cymoloxyessigsäure. Es wird sonach auch der Propylrest in den aromatischen Propylketonen zur einfachen Carboxylgruppe oxydiert, wenn die Bildung einer Ketoncarbonsäure eintritt. — (Fortsetzung folgt.) (Jpr. [2.] **43**. 531—37. 1/5. Freiburg i. B. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

H. G. Söderbaum, *Über die Konfiguration des ω-Isonitrosoacetophenons (Benzoylformoxim).* Die Verb. liefert stets nur ein Oxim, welches als β-Verbindung, $\begin{matrix} C_6H_5.CO.C.H \\ \| \\ N.OH \end{matrix}$, zu betrachten ist, weil es leicht in Benzoylcyanid übergeht. Die α-Verbindung besteht als Acetylverb., einige Beobachtungen deuten die ephemere Existenzfähigkeit der α-Verb. selbst an. Acetanhydrid spaltet stets in Benzoylcyanid, eine Acetylverb. kann dadurch nicht gewonnen werden, sie entsteht aber durch Acetylchlorid. Zunächst bildet sich die Verb. $C_{10}H_{10}NO_2Cl$, F. 57°, l. in Ä., Chlf., h. Bzl. u. PAe., die entweder als $C_6H_5.CO.CH:NOC_2H_3O.HCl$ oder als $C_6H_5C(OH)(Cl)NO.CO.CH_3$ aufgefaſst werden kann. W. zerlegt die Verb., es entsteht ein Körper $C_{10}H_{11}NO_4$, Nädelchen aus h. Chlf., F. 131°, zll. in A., Chlf. u. k. W., wl. in Ä. u. Bzl., den verd. w. HCl zu Isonitrosoacetophenon verseift. Vf. betrachtet ihn als *Benzoylformoximacetathydrat,* $C_6H_5.C(OH)_2.CH:NO.CO.CH_3$. Verd. NaOH l. in der Kälte mit hellgelber Farbe zu mandelsaurem Salze, das Alkali bewirkt also beim Acetat in der Kälte, was beim freien Oxim erst beim Erwärmen erfolgt (MÜLLER u. PECHMANN, **89**. II. 914), Na_2CO_3-Lsg. l. zu gelbroter Fl., sie enthält etwas Mandelsäure u. hauptsächlich das *Benzoin des Phenylglyoxals,* $C_6H_5.CO.CH(OH).CO.CO.C_6H_5$, gelbe, mikroskopische Nadeln aus sd. Bzl., sechsseitige Prismen aus A., F. 170°, kl. in W., zwl. in h. Bzl., ll. in A. u. Ä.

Die Beständigkeit des Acetats u. der Umstand, daſs bei Umwandlungen nicht Benzoylcyanid erhalten wird, begründen die Vermutung, daſs das Acetat die α-Verb. $\begin{matrix} C_6H_5.CO.CH \\ \| \\ CH_3.CO.O.N \end{matrix}$ ist u. daſs bei der Einwirkung von Alkali daraus das unbeständige, sofort in Hydroxylamin u. den Aldehyd, resp. dessen Polymeres zerfallende α-Oxim entsteht. (B. **24**. 1381—88. 25/5. [30/4.] Zürich. HANTZSCH's Lab.) WAGNER.

P. Jacobson u. A. Frankenbacher, *Über Bildungsprozesse von aromatischen*

Thioanhydroverbindungen. Anhydroverbb. des o-Amidothiophenols entstehen bekanntlich häufig auch, wo ihre Bild. nicht erwartet werden konnte. Der Grund für diese leichte Bild., die nun auch bei Einw. von CS_2 auf Azobenzol beobachtet wird, mufs in der Beständigkeit des diesen Anhydroverbb. eigenen Radikales:

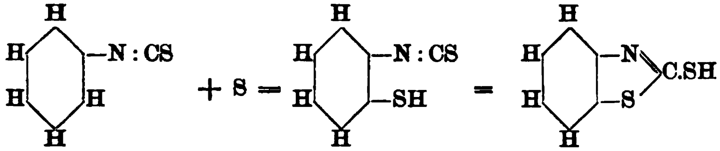


gesucht werden.

Aus CS_2 u. Azobenzol entsteht das *Amidophenylmerkaptomethylmerkaptan*, $C_6H_4<^N_S>C.SH$ (*Thiocarbamidothiophenol*), durch Anlagerung von CS_2 an ein halbes Azobenzolmolekül. Vf. nimmt an, dafs zunächst Rk. nach:

$$\underset{CS_2\ CS_2}{C_6H_5.N:N.C_6H_5} = 2\,\underset{\ddot{C}S}{C_6H_5.N} + 2S$$

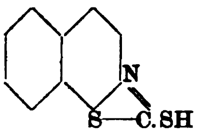
erfolgt, dafs dann das gebildete Senföl u. der S nach:



wirken. Thatsächlich bildet sich aus Schwefel u. Senföl das Thiocarbamidothiophenol, analog reagieren alle aromatischen Senföle. Da man ferner Phenylsenföl als CS_2 betrachten kann, in dem ein Atom S durch NC_6H_5 vertreten ist, so liefs sich auch eine Rk. von Azobenzol u. Senföl erwarten. In der That erfolgt sie nach:

$$C_6H_5.N:N.C_6H_5 + 2CSNC_6H_5 = 2C_6H_4<^N_S>C.NH.C_6H_5.$$

Aus α-Naphtylsenföl und Schwefel scheint aufser dem **88.** 1505 beschriebenen Thiocarbamidothionaphtol eine isomere Verb. (die peri-Verbindung) zu entstehen, aus β-Naphtylsenföl entsteht ein *Thiocarbamidothionaphtol*, wahrscheinlich die α-β-Verb.:



mikroskopische Nädelchen, F. 232° unter Zers., l. in A., Ä., Eg., Bzl. u. Alkali. Durch Oxydation entsteht das Disulfid, $C_{22}H_{12}N_2S_4$, Prismen aus Bzl., Nädelchen aus Chlf., F. 180°, Methyläther des Thiocarbamidothionaphtols, $C_{12}H_9NS_2$, Nadeln aus verd. A., F. 73,5—74°, all. in A. Aus Phenylsenföl u. Azobenzol entsteht, wie oben angegeben, *Carbanilamidothiophenol*, $C_6H_4<^C_S>NH.C_6H_5$, F. 159°, l. in Lg., Alkohol, unl. in W., Pikrat, $C_{13}H_{10}N_2S.C_6H_2(NO_2)_3OH$, gelbe, mikr. Rosetten, F. 222°; Goldsalz, $C_{13}H_{10}N_2S.HAuCl_4$, braunrote Nadeln; Acetat, $C_{13}H_9N_2S.C_2H_3O$, Nadeln aus A., F. 167°. (B. **24.** 1400—11. 25/5. [6/5.] Heidelberg. Univ.-Lab.) Wagner.

Robert Otto, *Über ungesättigte Sulfone.* (Vorl. Mitt.). Aus benzol-, resp. toluolsulfinsaurem Na u. Chlorallyl sind *Phenylallylsulfon* (Öl) u. *p-Tollylallylsulfon* (monosymmetrische Krystalle aus Methylalkohol, F. 52—53°) erhalten worden, die Verbb. nehmen leicht Brom auf. (B. **24.** 1510. 25/5., [13/5.] Braunschweig. Lab. d. techn. Hochsch.) Wagner.

W. Autenrieth, *Über einige Sulfonderivate und deren Spaltung durch Alkalien.* Stuffer hat (**91.** I. 23) gezeigt, dafs die Spaltbarkeit der Sulfone nicht von verschiedener Konstitution der Sulfogruppe, sondern von deren Stellung im Molekül u. vom Vorhandensein bestimmter anderer Atomkomplexe im Molekül abhängt. Letzteres hat Vf. (**91.** I. 396) bestätigt, u. thut dies auch jetzt durch den Nachweis, dafs

auch Äthylsulfonphensulfonal, $CH_2(SO_2C_2H_5).C(SO_2C_6H_5)_2.CH_3$, spaltbar ist. Der Eintritt der Gruppe $SO_2C_2H_5$ verursacht die Spaltbarkeit des gegen Alkali beständigen Phensulfonals. Die Spaltung verläuft quantitativ, die Sulfinsäure wurde isoliert. Auch das α-β-Diphenylsulfon-β-thiophenylpropan, $CH_2(SO_2C_6H_5).C(SO_2C_6H_5)(SC_6H_5).CH_3$, ist durch Alkali spaltbar, die Disulfonsulfide der Formel $CH_2(SO_2R).C(SO_2R)(SR).CH_3$, verhalten sich aber wie Alkylendisulfone mit benachbarten Sulfongruppen, da nur eine Sulfongruppe abgespalten wird.

Äthylsulfonphensulfonal (s. o.) aus dem Phenylmerkaptol des Thioäthylacetons (**91.** I. 396) durch $KMnO_4$, Nadeln aus A. oder Ä., F. 138—139°, kl. in sd. W., wl. in k. A. u. Ä., ll. in Chlf., zl. in sd. A. u. Ä. *α-β-Diphenylsulfon-β-thiophenylpropan*, $C_{21}H_{20}S_3O_4$, aus dem Phenylmerkaptol des Thiophenylacetons durch $KMnO_4$, Nadeln aus A., F. 156—157°, wl. in Ä. u. k. A., ll. in k. Chlf. u. sd. A. (B. **24.** 1512—19. 25/5. [14/5.] Freiburg i. B. BAUMANN's Lab.) WAGNER.

Ch. Rabaut, *Einwirkung von Benzylchlorid auf o-Toluidin.* Erhitzt man 1 Mol. Benzylchlorid, $C_6H_5.CH_2Cl$, mit 2 Mol. o-Toluidin vierzig Stunden lang auf 165—175°, so erhält man eine mit Krystallen erfüllte feste M. Dieses feste Produkt giebt bei Behandlung mit wss. Na-Carbonatlsg. einen ölförmigen Nd., der, mit Bzl. aufgenommen u. unter schwachem Drucke destilliert, neben unverändertem o-Toluidin ein kaum gelbliches Öl liefert, das bei 15—25 mm Druck bei 200—210° übergeht. Dasselbe erstart zu Krystallen, die aus A. umkrystallisiert bei 56—57° schm. Diese Verb. ist das *Benzyl-o-toluidin*, $C_6H_4.CH_3.NH.CH_2.C_6H_5$, und entsteht nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5.CH_2Cl + 2(C_6H_4.CH_3.NH_2) =$$
$$C_6H_4.CH_3.NH.CH_2.C_6H_5 + HCl.C_6H_4.CH_3.NH_2.$$

Die Verb. ist unl. in W., l. in A., Bzl. etc., mit Oxydationsmitteln giebt sie Grün. Säuren l. sie leicht zu gut krystallisierenden Salzen, welche durch W. zers. werden. Das Chlorhydrat bildet ein gelbes, großkrystallinisches, wl. Chloroplatinat. Mit Jodäthyl erhitzt, giebt das Benzyl-o-toluidin das *Benzyläthyl-o-toluidin*, ein gelbliches, bei 230° unter 20—25 mm sd. Öl, welches keine basischen Eigenschaften mehr hat. Das Acetylderivat des Benzyl-o-toluidins ist fest u. destilliert bei 280 bis 285° unter 15—20 mm. Es giebt ein noch nicht untersuchtes gelbes Nitroderivat. (BPar. [3.] **5.** 742—43. 20/5.) SACHSSE.

J. D. Zibell, *Zur Geschichte der o-Oxyazofarbstoffe.* 1884 entdeckten NÖLTING u. WITT einerseits, LIEBERMANN u. v. KOSTANECKI andererseits gleichzeitig, daſs die Azogruppe bei besetzter p-Stellung in die o-Stellung zum (OH) der Phenole tritt. GRIESS erhob Prioritätsansprüche hiergegen, da er 1882 erwähnt hatte, daſs p-Oxybenzoësäure, ebenso wie ihre beiden Isomeren, mit Diazosulfanilsäure reagiert. — Vf. unters. die Einw. von Diazobenzolchlorid auf p-Oxybenzoësäure u. fand, daſs die COOH-Gruppe der letzteren verdrängt wird, so daſs dieselben Produkte wie aus Phenol, d. h. Phenylazophenol u. Phenyldiazophenol entstehen. Diese Rk. lieferte auch Diazosulfanilsäure u. man erhielt gelbe Nadeln, welche sich als das Na-Salz des *Sulfanilsäureazophenols* erwiesen. Salicylsäure u. m-Oxybenzoësäure lieferten dagegen mit Diazobenzolsäuren die erwarteten Azosäuren, welche sich gegen gebeizte Baumwolle ganz verschieden verhielten. Der Farbstoff aus Salicylsäure färbt letztere an, die Phenylazo-m-oxybenzoësäure dagegen nicht. (SchwW. **29.** 186. [16/4.* Bern. Chem. Ges.].) HEFELMANN.

G. Pellizzari, *Amidobenzolderivate des Acetessigäthers.* (Gz. **21.** 340—45. — C. **91.** 357.) ARENDT.

E. Zacharias, IV. *Über die Einwirkung von Ammoniak auf substituierte o-Amidobenzoësäureester.* Acetyl-o-amidobenzoësäureester wird nach A. WEDDIGE durch

wss. Ammoniak unter Abscheidung von A. u. W. in Methyloxychinazolin verwandelt. Diese Rk. auf ihre Allgemeinheit zu prüfen, unternahm Vf. und erhielt folgende Resultate: 1. Der von Hübner (A. **195**. 38) aus m-Nitro-o-oxybenzoësäure (F. 144°) erhaltene Körper (F. 109°) ist kein Amidobenzamid, sondern der vom Vf. als Ausgangsmaterial benutzte Amidoester. Zur Darst. des letzteren bereitet man zunächst den *m-Nitro-o-oxybenzoësäureester* (F. 44,5°, meist hellgelbe Nadeln aus A.), durch Erhitzen (12 Stdn.) von Nitrosalicylsäure (100 g) mit absol. A. (300 g) u. konz. H_2SO_4 (150 g). Das Kaliumsalz dieses Monoäthers giebt beim Erhitzen (150°) mit Bromäthyl den *m-Nitro-o-oxybenzoësäurediäthyläther*, $C_6H_3(CO_2.C_2H_5)(OC_2H_5)(NO_2)$ (K. ca. 175° bei ca. 40 mm, schwach hellgelbes Öl), der seinerseits beim Erhitzen (130—150°, Rohr) mit alkoh. Ammoniak den *m-Nitro-o-amidobenzoësäureäthylester* (F. 109°, tiefgelbe Nadeln aus 90%-igem A.) nach folgender Gleichung:

$C_6H_3(CO_2.C_2H_5)(OC_2H_5)(NO_2) + NH_3 = C_2H_5OH + C_6H_3(CO_2.C_2H_5)(NH_2)(NO_2)$

liefert. 2. Letzterer Amidoäther wird beim Erwärmen (1—2 Stdn.) mit Acetylchlorid in zwei Modifikationen des *m-Nitro-o-acetylamidobenzoësäureesters*, $C_6H_3(CO_2.C_2H_5)(NH.CO.CH_3)(NO_2)$, a. F. 102°, weiße Nadeln aus W., ll. in A., Ä. etc.), b. F. 85—94°, gelbe Krystalle, noch etwas von dem weißen Körper enthaltend, ll. in A., Ä., Bzl. etc., übergeführt. — Beim Verdunsten der alkoh. Lsg. des Gemisches scheiden sich zuerst die weißen Krystalle ab, und ist so eine teilweise Trennung möglich. Beide Modifikationen liefern dieselben Chinazolinderivate. Der weiße Körper geht beim Erhitzen über F. in den gelben über. 3. m-Nitro-o-acetylamidobenzoësäureester giebt mit wss. Ammoniak unter Abspaltung der Acetylgruppe das Ammoniumsalz der entsprechenden Nitroamidobenzoësäure, mit alkoh. Ammoniak dagegen beim Erhitzen (ca. 170°, Rohr) *o-Nitro-β-methyl-δ-oxychinazolin* (F. 264° unter Zers., weiße, sich leicht bräunende Kryställchen aus A. nach der Gleichung:

$$C_6H_3\left\langle\begin{matrix}CO_2.C_2H_5\\ CH.CO.CH_3\\ NO_2\end{matrix}\right. + NH_3 = C_6H_3(NO_2)<\begin{matrix}CO-NH\\ N{=\!=}C.CH_3\end{matrix} + C_2H_5OH + H_2O.$$

Dieses Nitroanhydrid ist ll. in Alkalien u. Säuren, liefert kein Ammoniumsalz u. keine Salze mit Säuren, mit wss. Lösungen von Schwermetallen Ndd., mit Kali in alkoholischer Lsg. gelbrote Nadeln (ll. in W.). Der Methyläther des Nitroanhydrids, $C_6H_3(NO_2)<\begin{matrix}CO-N.CH_3\\ N{=\!=}C.CH_3\end{matrix}$ (F. 175°, weiße, sich wenig bräunende Nadeln aus A.) entsteht sowohl beim Erhitzen (120°, Rohr) von 1 Mol. Anhydrid, 1 Mol. Kali u. 1 Mol. CH_3J in alkoh. Lsg., als auch bei Einw. von Methylamin auf den Acetylkörper. Bei Reduktion des Nitromethyloxychinazolins mit Sn und HCl resultiert eine Base (F. 230—232°, farbl. Nadeln, noch Zinn enthaltend). 4. Mit Benzoylchlorid erwärmt, liefert obiger Amidoäther (F. 109°) *m-Nitro-o-benzoylamidobenzoësäureester*, $C_6H_3(CO_2.C_2H_5)(NH.CO.C_6H_5)(NO_2)$ (F. 85,5°, gelbweiße Krystalle aus Lg., ll. in A. etc.), der sich beim Erhitzen (160°, Rohr) mit alkoh. Ammoniak zu *Nitrophenyloxychinazolin*, $C_6H_3(NO_2)<\begin{matrix}CO-NH\\ N{=\!=}C.C_6H_5\end{matrix}$ (F. über 250°, weiße Nadeln aus alkoh. Ammoniak), umsetzt. Letzteres ist schwerer l. als das Nitroacetylanhydrid, wird aus der Lsg. in konz. Säuren mittels W. gefällt. Die Ndd. mit schweren Metallen sind unl. in W. *Methyläther*, $C_6H_3(NO_2)<\begin{matrix}CO-N.CH_3\\ N{=\!=}C.C_6H_5\end{matrix}$ (F. 138°, weiße Nädelchen aus A.), aus dem Benzoylderivat (F. 85,5°) u. alkoh. Methylamin. — 5. Salzsaurer o-Diazobenzoësäureester bildet mit wss. Ammoniak *Benzazimid* (F. 211—212°, weiße, schwach rosa gefärbte Nädelchen aus W. oder A., identisch mit dem von Finger beschriebenen Körper). 6. Erhitzen (140—150°, Rohr) von *o-Nitrosomethylamidobenzoësäureester*, $C_6H_4(CO_2.C_2H_5)(N.CH_3.NO)$ mit wss. Ammoniak führt nicht zur Anhydrisierung u.

Ringbildung, sondern es bilden sich in geringerer Menge *o-Nitrosomethylamidobenzamid* (erweicht bei 145°, F. bis 149°, Blättchen; FINGER), (Gleichung I) und *o-Methylamidobenzoësäure* (erweicht bei 165°, F. bis 170°, farbl. Blättchen aus Lg.), (Gleichung II), (Hauptmenge):

$$\text{I. } C_6H_4(CO_2.C_2H_5)\left(N<{}^{CH_3}_{NO}\right) + NH_3 = C_2H_5OH + C_6H_4(CONH_2)\left(N<{}^{CH_3}_{NO}\right).$$

$$\text{II. } C_6H_4(CO_2.C_2H_5)(N.CH_3.NO) + 2H_2O = C_2H_5OH + NOOH + C_6H_4(CO_2H)(NH.CH_3).$$

Die o-Methylamidobenzoësäure sublimiert in weifsen Nadeln, ist ll. in A., Bzl., Chlf., l. in PAe., Lg., W.). (Jpr. [2.] **43**. 432—50. 17/4. [Febr.] Leipzig. Lab. von A. WEDDIGE.) WACHTER.

C. Willgerodt u. **A. Böhm**, LXXXVI. *Über Pikryl-o-p-dinitrophenyl- und Nitroazo-, resp. Nitronitrosoazo-p-chlorphenylhydrazin und deren Derivate.* Das von ELSINGHORST (1884) zuerst dargestellte p-Chlorphenylhydrazin, $C_6H_4ClNHNH_2$ (F. 83°, weifse Nädelchen), erhalten aus p-Chloranilin durch Lösen in konz. HCl, Diazotieren, Behandeln mit $SnCl_2$ etc., wird durch Luft und Licht leicht gebräunt, weshalb die freie Base bald verarbeitet werden mufs. Von ihr ausgehend, wurden folgende Verbb. hergestellt: 1. Pikryl-p-chlorphenylhydrazine, $C_6H_2(NO_2)_3NH.NH.C_6H_4Cl$(p) in zwei Modifikationen: a. rote stabile Verb. (Z. 174—175°, rote Prismen, unl. in W., l. in Ä., A. etc.), erhalten aus alkoh. Lsgg. von p-Chlorphenylhydrazin (1 Mol.) u. Pikrylchlorid (1 Mol.) in der W ä r m e, b. gelbe, labile Verb. (Z. 170—171°, gelbe Nädelchen aus k. Chlf.), erhalten in der K ä l t e, geht beim Kochen mit A. etc. in die rote Modifikation über; 2. Pikryl-p-chlorazobenzol, $C_6H_2(NO_2)_3.NC_6H_4Cl$(p) (F. 138—139°, hellrotgelbe Nädelchen aus A.), gewonnen durch Behandeln des vorigen Körpers (1) a. mit Chromsäure in h. Eg.-Lsg., b. mit alkoh. Jodlsg. (Kochen); 3. Dinitronitrosophenyl-p-chlorazobenzol, $C_6H_2(NO_2)_2NO.N_2.C_6H_4Cl$(p) (F. 242—243°, gelbe Nadeln, l. in Eg., Bzl., A.), aus obiger Verb. (1) durch Kochen (1 Stde.) mit Eg.; 4. Dinitronitroso-p-chlorazoxybenzol, $C_6H_2(NO_2)_2(NO).N{-}N.C_6H_4Cl$(p) (mit O-Brücke zwischen den N) (F. 223—224°, gelbe Nadeln aus Eg.), erhalten durch Kochen ($^1/_2$—$^3/_4$ Stde.) der vorigen Verb. (3) mit Eg.-Chromsäure; 5. Dinitrosonitrophenyl-p-chlorazobenzol, $C_6H_2(NO)_2NO_2.N_2.C_6H_4Cl$(p) (F. gegen 200°, graugelbe Nadeln aus A. etc.), erhalten durch Erhitzen (110—120°, 2 Stdn., Rohr) von Pikryl-p-chlorphenylhydrazin mit A.; 6. Tetranitro-p-chlorazobenzol, $C_6H_2(NO_2)_3.N_2.C_6H_3(NO_2)Cl$ (F. 184—185° unter Zers., rotgelbe Blättchen aus A.), aus Pikryl-p-chlorazobenzol durch Kochen (3—4 Stdn.) mit Salpeterschwefelsäure; 7. Trinitronitroso-p-chlorazobenzol, $C_6H_2(NO_2)_2(NO).N_2.C_6H_3NO_2Cl$ (F. u. Z. 180—181°, gelbe Nädelchen aus Eg., Bzl.), durch Kochen obiger Verbindung (3) mit Salpeterschwefelsäure (dreifache Menge); 8. Dinitronitrosophenyldinitro-p-chlorazobenzol, $C_6H_2(NO_2)_2(NO).N_2.C_6H_2(NO_2)_2Cl$ (Z. 160—161°, weifslichgelbe Nädelchen aus A.), durch Kochen (4—5 Stdn.) des vorigen Körpers (7) mit rauchend. Salpetersäure (D. 1,5, zehnf. M.) und konz. Schwefelsäure (zehnf. M.). — Aus diesen Nitrierungsversuchen ergiebt sich, dafs der Zersetzungspunkt dieser Nitrosoazoverbb. mit der Zahl der neu eingeführten Nitrogruppen fällt. — 9. o-p-Dinitrophenyl-p-chlorphenylhydrazin, $C_6H_3(NO_2)_2.NH.NH.C_6H_4Cl$(p) (Z. 148—149°, blutrote Prismen aus A.), durch Kochen (2 Stdn.) von α-Dinitrochlorbenzol (1 Mol.) mit p-Chlorphenylhydrazin (2 Mol.) in alkoh. Lösung; 10. o-p-Dinitrophenyl-p-chlorazobenzol, $C_6H_3(NO_2)_2.N_2.C_6H_4Cl$(p) (F. 151—152°, rötliche Nadeln aus A.), durch Behandeln der vorigen Verb. (9) mit h. Chromsäureeisessiglösung; 11. Nitronitrosophenyl-p-chlorazobenzol, $C_6H_3(NO_2)(NO).N_2.C_6H_4Cl$(p) (F. 217—218°, grünlichgelbe Nadeln aus Eg.), erhalten aus obiger Verb. (9) durch Kochen ($^1/_2$—1 Stde.) mit Eg.; 12. o-p-Dinitrosophenyl-

p-chlorazobenzol, $C_6H_2(NO)_2.N_2.C_6H_4Cl(p)$ (Z. 126—127°, dunkelrote Krystalle aus A.), aus der Verb. (9) durch Erhitzen (115—120°, 2—3 Stdn., Rohr) mit A.; 13. o-p-Dinitrophenylnitro-p-chlorazobenzol, $C_6H_3(NO_2)_2.N_2.C_6H_3.NO_2.Cl(p)$ (F. u. Z. 122 bis 123°, gelbe Nadeln aus Eg.) aus der Verb. (10) durch Erhitzen (1 Stde.) mit Salpeterschwefelsäure; 14. Trinitronitrosoazobenzolphenylhydrazin, $C_6H_5(NH)_2.C_6H_4(NO_2).N_2.C_6H_2(NO_2)_2NO$ (Z. 115—116°, undeutl. mikr. braune Blättchen aus A.; zersetzt sich leicht unter Schwärzen), aus obigem Körper (7) u. Phenylhydrazin; 15. Tetranitroazobenzol-p-chlorphenylhydrazin, $C_6H_4Cl(NH)_2.C_6H_3NO_2.N_2.C_6H_2(NO_2)_3$ (Z. 117—119°, dunkelrote mikrosk. Prismen aus A.), aus obig. Verb. (6) u. p-Chlorphenylhydrazin (alkoh. Lösung, Kochen); 16. Trinitronitrosoazobenzol-p-chlorazobenzol, $C_6H_4Cl.N_2.C_6H_3(NO).N_2.C_6H_2(NO_2)_3$ (Z. 202—203°, rötlichgelbe Krystalle aus Eg.), durch Erhitzen des vorigen Körpers (15) mit Eg.; 17. Trinitronitrosoazobenzol-p-chlorphenylhydrazin, $C_6H_4Cl(NH)_2.C_6H_3(NO_2).N_2.C_6H_2(NO_2)_2NO$ (Z. 110—112°, dunkelrot), aus der Verb. (7) (s. o.) (1 Mol.) und p-Chlorphenylhydrazin (2 Mol.) in alkoh. Lösung; 18. Trinitronitrosoazobenzol-p-chlorazobenzol, $C_6H_4Cl.N_2.C_6H_3(NO_2).N_2.C_6H_2(NO_2)_2NO$ (Z. 217—218°, gelbe Nädelchen aus Eg.), aus der vorigen Verb. (17) u. h. Eisessigchromsäurelösung; 19. Trinitrosonitroazobenzol-p-chlorazobenzol, $C_6H_4Cl.N_2.C_6H_3(NO).N_2.C_6H_2(NO_2)(NO)_2$ (Z. 146—147°, graues Pulver aus A.), durch Reduktion der Verb. (17) mit A. (120°, 4—5 Stdn., Rohr); 20. Trinitronitrosoazobenzolnitro-p-chlorazobenzol, $C_6H_3Cl(NO_2).N_2.C_6H_3(NO_2).N_2.C_6H_2(NO_2)_2NO$ (Z. 189—190°, weißgelbe Krystalle aus Eg.), durch Behandeln der Verb. (18) mit rauchender Salpetersäure (D. 1,5) und konz. Schwefelsäure; 21. Tetranitronitroso-dis-azobenzol-p-chlorphenylhydrazin, $C_6H_4Cl(NH)_2.C_6H_3(NO_2).N_2.C_6H_4(NO_2).N_2.C_6H_2(NO_2)_2NO$ (Z. 120—122°, dunkelrotes Pulver aus A.), aus voriger Verb. (20) (1 Mol.) und p-Chlorphenylhydrazin (2 Mol.) in A. — Durch Bestimmung der Molekulargewichte nach der Raoult'schen Methode wurde erwiesen, daß die aus den Nitrohydrazinen mittels Eg. und A. erhaltenen Nitrosokörper nicht polymere, sondern einfache Azoverbindungen sind. (Jpr. [2.] **43.** 482—96. 17/4. [März] Freiburg i. B. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

Arnold Reissert u. **W. Kayser,** *Über asymmetrische Phenylhydrazidoessigsäure.* Elbers hat (A. **227.** 354) durch Reduktion von Phenylhydrazinglyoxylsäure eine Säure erhalten, welche als s-Phenylhydrazidoessigsäure, $C_6H_5.NH.NH.CH_2.COOH$, zu betrachten ist. Aus Chloressigsäure u. Phenylhydrazin war die as-Säure, $C_6H_5.N.(CH_2.COOH)NH_2$, zu erwarten, ihre Darst. gelang nicht mit freier Chlor- oder Bromessigsäure, wohl aber mit Chloressigsäureäthylester.

as-Phenylhydrazidoessigsäureäthylester, $C_6H_5.N(CH_2.COO.C_2H_5).NH_2$, Nädelchen aus Bzl., F. 127°, ll. in A., Ä., Chlf., weniger in Bzl., kl. in Lg. u. W.; as-Phenylhydrazidoessigsäure, $C_6H_5.N(CH_2.COOH).NH_2$, gelbliche Nädelchen, F. 130—131° unter Zers., reduziert Fehling'sche Lsg. beim Erwärmen. (B. **24.** 1519—22. 25/11. [15/5.] Berlin I. Univ.-Lab.) Wagner.

Robert Otto, *Die Krystallform des Methylacetanilids (sogen. Exalgin).* Die von **Luigi Brugnatelli** in Pavia vorgenommene Unters. des vorzüglich krystallisierenden Methylacetanilides ergab: Krystallform rhombisch, a : b : c 2,1413 : 1 : 2,5279. Ebene der optischen Axen ‖ {100}, erste Mittellinie ‖ c, Doppelbrechung stark, positiv, $\rho < \nu$, 2Ea ca. 84°. (A. **239.** 178. Braunschweig.) Bodländer.

Otto N. Witt, *Zur Kenntnis der Azoniumbasen.* Vf. weist darauf hin, daß die von Kehrmann u. Messinger (**91.** I. 1059) beschriebenen Azoniumbasen unter demselben Namen bereits (**87.** 801) von ihm beschrieben sind. Auch die von Fischer **91.** I. 750 beschriebenen Verbb. aus Benzoin und am Stickstoff substituierten o-Diaminen betrachtet Vf. als identisch mit seinen Azoniumbasen. (B. **24.** 1511. 25/5. [4/5.] Charlottenburg. Techn. Lab. d. techn. Hochsch.) Wagner.

H. Limpricht, *Über einige Azoverbindungen.* Die Arbeit behandelt die Azo-

verbb., welche bei Einw. von Diazobenzol u. anderer Diazoverbb. auf Oxysäuren entstehen. 1. *Azobenzolsalicylsäure*, $C_6H_5—N_2—C_6H_3(OH)COOH$. Durch Vermischen einer alkal. Lsg. von Salicylsäure u. Diazobenzolchlorid. Früher von STEBBINS (B. **13**. 716) beschrieben. Gelbe Nadeln, F. 218°, kl. in W., ll. in Ä., A. u. Aceton, zll. in sd. Bzl., wl. in sd. Chlf., swl. in sd. CS_2. *Na-Salz*, gelbe Blättchen; *Ba-Salz*, goldgelbe Nadeln. — $SnCl_2$ oder Zn u. NaOH reduzieren die Säure zu p-Amidosalicylsäure, rauchende Schwefelsäure erzeugt p-Azobenzolsulfosäuresalicylsäure (STEBBINS). — *Methylester*. Rötlichgelbe glänzende Blättchen, F. 108°, ll. in A., Ä. und NaOH-Lsg. — *Äthylester*. Gelbe Nadeln oder Blättchen, F. 101°. $SnCl_2$ reduziert zu *Amidosalicylsäureäthylester*. — *Phenylester*. Aus Salol in alk. Lsg. u. Diazobenzolchlorid. Von JÄSCHIN dargestellt. Neben der Verbindung bildet sich *Disazobenzolsalicylsäurephenylester*. Phenylester, gelbe Nadeln, F. 121°. — *Disazobenzolsalicylsäurephenylester*, $(C_6H_5N_2)_2C_6H_2(OH)CO_2.C_6H_5$, aus der Mutterlauge des Phenylesters durch Säuren gefällt. Körnige Krystalle, F. 148°, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., Aceton, Eg. u. NaOH. — *Azobenzolsalicylsäureamid*, $C_6H_5N_2.C_6H_3(OH)CONH_2$, aus den Estern durch Einw. von NH_3 dargestellt, von TUMMELY aus Salicylamid u. Diazobenzolchlorid (A. **251**. 185). Feine hellgelbe Nadeln, F. 240° (TUMMELEY 235°). — *Anilid*. Aus Salicylanilid u. Diazobenzolchlorid. Bronzefarbene Blättchen, F. 188 bis 189°, ll. in A., Ä., Bzl., Chlf. u. Eg. — Azobenzolsalicylsäure lieferte bei Einw. von PCl_5 keine P-haltigen Chlorüre, wie sie ANSCHÜTZ (A. **228**. 308; **239**. 314) bei der Salicylsäure beobachtete. Der Rückstand der PCl_5-Einw. l. sich in Ä. u. gab mit NH_3: *Azobenzolchlorbenzoësäureamid*, $C_6H_5N_2.C_6H_3.Cl.CONH_2$, gelbe Krystalle, mit $C_6H_5NH_2$ behandelt: *Azobenzolchlorbenzoësäureanilid*, $C_6H_5N_2.C_6H_3Cl.CONH.C_6H_5$, gelbliche Krystallwarzen, F. 198°. Beide Verbb. sind Derivate der Azobenzol-o-chlorbenzoësäure.

2. *Azobenzol-m-oxybenzoësäure* (JÄSCHIN), $C_6H_5N_2.C_6H_3(OH).CO_2H$. Darst. wie bei der Azobenzolsalicylsäure. Goldgelbe Krystalle, F. 213°, ll. in A., Ä., Chlf., Aceton, Eg. u. NaOH, swl. in Bzl. — *Amido-m-oxybenzoësäure*, $C_6H_3(OH)^1(CO_2H)^3(NH_2)^4$, durch Einw. von $SnCl_2$ auf die vorige Verb. Weiße Prismen, F. 235°. Die Diazoverb. giebt, mit HJ erwärmt, *Jod-m-oxybenzoësäure*, $C_6H_3(OH)(CO_2H)J + {}^1/_2H_2O$ (?), weiße Nadeln, F. 196° (ebenso wie Jodsalicylsäure). Liefert beim Entjoden m-Oxybenzoësäure vom F. 199°. Beim Erhitzen im CO_2-Strome auf 150—200° entsteht p-Amidophenol.

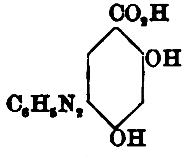
3. *p-Oxybenzoësäure*. GRIESS (B. **15**. 2190; **17**. 339) beschreibt eine aus p-Oxybenzoësäure u. p-Diazobenzolsulfosäure direkt gebildete Azoverb.:

$$C_6H_4{<}{}^{SO_3H}_{N^1} = N^4C_6H_3{<}{}^{OH^4}_{CO_2H^1} + 2H_2O.$$

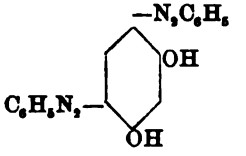
Vf. u. FITZE erhielten bei dieser Rk. nur Phenolderivate. Bei Einw. von Diazobenzolchlorid auf alkal. Lsg. von p-Oxybenzoësäure entstand *Disazobenzolphenol*, $(C_6H_5N_2)_2C_6H_3OH$, dunkelgelbe Nadeln. F. 130° (131° GRIESS), u. *Azobenzolphenol*, $C_6H_5N_2.C_6H_4OH$, wenn auf 1 Mol. Säure 2 Mol. NaOH genommen wurden; bei Anwendung von 4 Mol. NaOH entstand eine bei 213—215° schm., nicht charakterisierte Verb. — *p-Azobenzolsulfonsäurephenol*, $C_6H_4(SO_3H)N_2.C_6H_4OH$, aus p-Oxybenzoësäure und Diazosulfanilsäure dargestellt. Rotgelbe Prismen, ll. in W., swl. in HCl. Früher von GRIESS, TSCHIRWINSKI u. LOSSEN beschrieben. Die von GRIESS beschriebene Azobenzolsulfonsäure-p-oxybenzoësäure stellte sich als das Na-Salz des Azobenzolsulfonsäurephenols heraus, u. es ergab sich, daß p-Oxybenzoësäure u. Methyl-p-oxybenzoësäure keine Azoverbb. bilden.

4. *Azobenzol-β-resorcylsäure* entsteht im Filtrate von dem erzeugten Nd. aus der Lsg. von 1 Mol. β-Resorcylsäure, 4 Mol. sehr verdd. NaOH-Lsg. u. 1 Mol. Diazobenzolchlorid. F. ca. 189°; ll. in Chlf. u. h. A., unl. in W., ziemlich ll. in Ä., Bzl.

u. Aceton. Der Nd. ist *Disazobenzolresorcin*, F. 216° (v. KOSTANECKI, B. **21**. 3114). Konstitution:



Azobenzol-β-resorcylsäure.



Disazolbenzolresorcin.

(A. **263**. 224—45. 3/4. [15/2.] Greifswald.) HEFELMANN.

G. Mazzara, *Untersuchungen über Carbazol.* (Gaz. **21**. 313—18. — C. **91**. I. 451.) ARENDT.

B. Nessler, *Synthesen von Oxyxanthonen.* Analog der Bildung von Xanthon, Diphenylenketonoxyd, aus Salicylsäure:

$$2C_6H_4<^{COOH}_{OH} = C_6H_4<^{CO}_{O}>C_6H_4 + 2H_2O + CO_2$$

entstehen aus Oxysalicylsäuren Oxyxanthone. Resorcincarbonsäure liefert *Dioxyxanthon;* ein Gemisch von Salicylsäure u. Resorcincarbonsäure ein *Monoxyxanthon.* Mit Oxysäuren lassen sich auch Phenole paaren, z. B. Resorcin, Orcin, Hydrochinon u. Phloroglucin. Aus Salicylsäure u. Orcin bilden sich zwei isomere *Oxytoluxanthone.* (SchwW. **29**. 185. [16/10.*] Bern. Chem. Ges.) HEFELMANN.

Bernhard Heymann, *Über eine Synthese von Indigodisulfosäure (Indigokarmin.)* Trägt man Phenylglykokoll, welches mit 10—20 Tln. Sand gemischt ist, in 20 Tle. rauchende Schwefelsäure (80%₀ SO₃) von 20—25° ein, so zwar, daſs die Lsg. nicht über 30° warm wird, so entsteht eine gelbe Lsg., die unter Entweichen von SO_2 blau wird, wenn mit H_2SO_4 von 66° Bé. verdünnt wird. Durch weiteres Verdünnen mit Eis u. Aussalzen mit NaCl erhält man Indigokarmin mit 60%₀ vom Phenylglykokoll. Vf. glaubt, daſs zunächst die Sulfosäure des Indoxylschwefelsäureäthers gebildet wird u. nach:

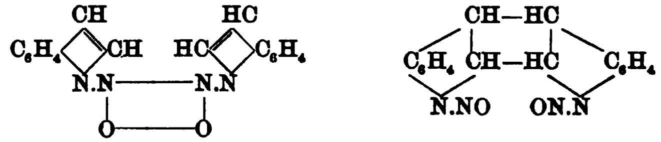
$$2SO_3H-C_6H_3<^{CO.SO_3H}_{NH}>CH = HSO_3-C_6H_3<^{CO}_{NH}>C = C<^{CO}_{NH}>C_6H_3-SO_3H + 2SO_2 + 2H_2O$$

zerfällt. (B. **24**. 1476—78. 25/5. [2/5.] Elberfeld. Lab. d. Farbenfabriken vorm. BAYER & Co.) WAGNER.

C. Zatti u. **Ferratini**, *Molekulargewicht des Nitrosoindols.* Vff. haben vor einiger Zeit (**90**. II. 389) ein Nitrosoindol erhalten, dem sie die einfache Formel gegeben haben, trotzdem der hohe F. der Verb. eine Verdoppelung ihrer Formel nahelegte. Da das fragliche Nitrosoindol nicht ohne Zers. flüchtig war, so blieb zur Entscheidung der Frage nur die RAOULT'sche Gefrierpunktsmethode oder die Methode der Erhöhung des Siedepunktes. Erstere Methode war deshalb nicht geeignet, weil das Nitrosoindol in den meisten Lösungsmitteln in der Kälte wl ist u. sich in der Wärme immer mit teilweiser Zers. l. Am besten eignet sich zur Ausführung der aus diesem Grunde vorgezogenen zweiten Methode das Aceton als Lösungsmittel, obwohl auch hier eine teilweise Zers. unvermeidlich ist. Zunächst hielten es indes Vff. für erforderlich, einige Bestimmungen BECKMANN's, dessen Verfahren benutzt wurde, zu wiederholen, nicht allein um die Methode kennen zu lernen, sondern auch, um sich zu überzeugen, daſs der Apparat normale Resultate gebe. Zu diesem Zwecke wurde Naphtalin, Benzoësäure u. ein Nitrosoindol von unzweifelhaft bekanntem Molekulargewichte, das Nitrosamin des αβ-Dimethylindols, welches FISCHER beschrieben (F. 62—63°) gewählt. Aus den Verss. ging hervor, daſs man ohne Gefahr,

in Irrtümer zu verfallen, in Acetonlsg. operieren konnte. Das Molekulargewicht des Nitrosoindols nach der einfachen Formel $C_8H_6N_2O$ ist 146, nach der verdoppelten Formel $C_{16}H_{12}N_4O_2$ 292. Die vier Verss., von denen zwei in schwacher Konzentration, zwei andere in einer dem Maximum der Löslichkeit des Nitrosoindols in Aceton naheliegenden Konzentration ausgeführt wurden, ergaben als Molekulargewicht 191, resp. 195 für die schwachen, u. 238, resp. 319 für die starken Konzentrationen. Jedenfalls sind die Zahlen höher, als das einfache Molekül verlangt, in einem Falle sogar höher, als nach dem doppelten Molekül zu erwarten wäre, u. daraus geht in Verb. mit den anderen Eigenschaften der Substanz die Molekularformel $C_{16}H_{12}N_4O_2$ unzweifelhaft hervor.

Was die Konstitution dieses Nitrosoindols anlangt, so kann man annehmen, dafs die Polymerisation durch Vermittelung des Nitrosyls erfolge, dann würde die Formel I anzunehmen sein. Es ist aber auch möglich, dafs es sich um ein Nitrosoderivat des Diindols handelt, u. in diesem Falle müfste die fragliche Verb. die Formel II erhalten:



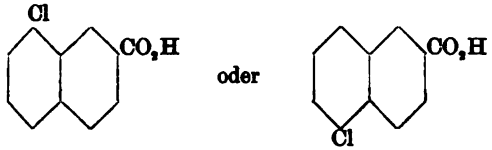
(RAL. **7**. 347—50. [19/4.*].) Sachsse.

P. Cazeneuve u. **Rodet**, *Antiseptische Eigenschaften des Amethylcamphophenolsulfons.* Die Versuche wurden mit Bacillus anthracis, Micrococcus pyogenes aureus und Bacillus fluorescens liquefaciens angestellt. Das Amethylcamphophenolsulfon (vgl. **91**. I. 221) zeigte nur schwach antiseptische Eigenschaften in etwas verschiedenem Grade gegen die drei untersuchten Organismen. Die Wirkung beginnt bei B. anthracis in Lösungen 1 : 100, bei B. liquefaciens fluorescens in Lsgg. von 1 : 70, und bei Lsgg. von M. pyogenes aureus in Lsgg. von 1 : 50. Die chromogene Wirk. von B. fluorescens hört bereits bei 1 : 100 auf. (BPar. [3.] **5**. 649—50.) Sachsse.

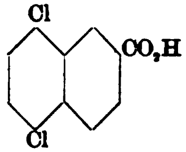
A. G. Ekstrand, *Zur Kenntnis der Naphtoësäuren.* (Schlufs von **90**. II. 697.) Von den bei Nitrierung der β-Naphtoësäure gleichzeitig entstehenden, wahrscheinlich fünf Mononitrosäuren erhielt Vf. noch 1. die *Mononitro-β-naphtoësäure*, $C_{10}H_6.NO_2.CO_2H$ (F. 279°, farblose Nadeln aus A., ll. in A.); Derivate: a. *Äthyläther* (F. 92°, rhombische Blättchen u. Nadeln aus A.); b. *Calciumsalz*, $(C_{10}H_6.NO_2.CO_2)_2Ca + 7H_2O$, Nadeln, wl. in k. W.; c. *Amido-β-naphtoësäure*, $C_{10}H_6.NH_2.CO_2H$ (F. 211°, farblose Nadeln aus verd. A., ll. in A.), aus der Nitrosäure mittels $FeSO_4$ in ammoniakalischer Lsg. 2. Von der fünften Mononitrosäure wurde der *Äthyläther*, $C_{10}H_6.NO_2.CO_2.C_2H_5$ (F. 131°, farblose Nadeln, wl. in Lg.) isoliert, bei dessen Behandlung mit konz. H_2SO_4 Verkohlung der ganzen M. eintrat, was vielleicht darauf hindeutet, dafs die Nitro- u. Carboxylgruppen der Säure in o-Stellung in demselben Benzolkerne sich befinden. — Beim *Chlorieren* der β-Naphtoësäure entstehen anfangs wahrscheinlich die zwei Monochlornaphtoësäuren (2.5) u. (2.8), die durch weitere Einw. von Chlor in das Dichlorderivat (2.5.8) übergehen. Leicht läfst sich das Naphtonitril unter Bild. von der Monochlor-β-naphtoësäure (F. 263°, s. u.) entsprechendem Nitril (s. u.) chlorieren. Beide genannten Monochlor- u. verschiedene Dichlorderivate wurden aus den Amidoderivaten mittels Diazotieren etc. dargestellt. Verbindungen: 1. Monochlor-β-naphtonitril, $C_{10}H_6.Cl.CN$ (F. 144°, Nadeln), erhalten durch Einleiten von Cl in die kalte, mit etwas Jod versetzte Lsg. von β-Naphtonitril (F. 66—67°) in Eg.; liefert beim Kochen mit alkoh. Kalilauge das Amid $C_{10}H_6Cl.CONH_2$ (F. 186—187°, weifse Nadeln, l. in A.). 2. Monochlor-β-naphtoësäure (I), $C_{10}H_6Cl.CO_2H$ (F. 263°, farblose Nadeln aus A. u. Eg.; sublimiert in Nädelchen), aus dem Nitril (1) durch

Verseifen mit alkoh. Kalilauge. Derivate: Äthyläther (F. 45°, farblose Nadeln aus A.); Natriumsalz, $C_{10}H_6.Cl.CO_2Na + 2H_2O$, Nadeln, l. in h. W.; Bariumsalz, $(C_{10}H_6Cl.CO_2)_2Ba + 4^1/_2 H_2O$, farblose Nadeln, swl. bei gew. Temp.; Calciumsalz, $(C_{10}H_6Cl.CO_2)_2Ca + 3^1/_2 H_2O$, Nadeln, swl. bei gewöhnlicher Temperatur. Die Konstitutionsformel der Säure ergiebt sich aus der Darst. derselben Säure aus Amido-β-naphtoësäure (F. 232°) durch Diazotieren u. Behandeln der Diazoverbindung mit Kupferchlorür.

I

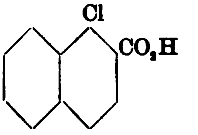


II



Nitroderivate: a. Monochlormononitro-β-naphtoësäure, $C_{10}H_5.Cl.NO_2.CO_2H$ (F. 271°, farblose Nadeln, ll. in w. Eg. u. A.), durch Erhitzen der Säure mit überschüssiger HNO_3 (D. 1,42), Äthyläther, $C_{10}H_5Cl.NO_2.CO_2.C_2H_5$ (F. 118°, Nädelchen aus h. A.); b. Monochlordinitro-β-naphtoësäure, $C_{10}H_4Cl(NO_2)_2CO_2H$ (F. 243°, Nadeln aus Eg.), durch schwaches Erwärmen mit roter, rauchender Salpetersäure; Äthyläther derselben (F. 132°, braune Nadeln); c. Monochlortrinitro-β-naphtoësäure, $C_{10}H_3Cl(NO_2)_3CO_2H$ (F. 260—261°, gelbe Krystalle aus h. Eg.), mittels rauchender Salpetersäure u. konz. Schwefelsäure (Erwärmen), Äthyläther (F. 188°, Nadeln). — 3. Monochlor-β-naphtoësäure, $C_{10}H_6Cl.CO_2H$ (F. 260°, weiße Nadeln durch Sublimation), erhalten aus Amido-β-naphtoësäure (F. 219°) durch Diazotieren u. Behandeln mit Cu_2Cl_2, woraus sich als Konstitutionsformel eine der Formeln von I (s. o.) ergiebt. Derivate: a. Äthyläther (F. gegen 29°, blätterig); b. Bariumsalz, $(C_{10}H_6Cl.CO_2)_2Ba + 6H_2O$, farblose Nadeln aus h. W. 4. Dichlor-β-naphtonitril, $C_{10}H_5Cl_2CN$ (F. 140°, Nädelchen, wl. in h. A., l. in h. Eg.), durch Behandeln von Monochlornitril (Eg.-Mutterlauge) mit etwas Jod u. Chlor, giebt beim Erhitzen mit alkoh. Kali zunächst das Amid $C_{10}H_5Cl_2.CO.NH_2$ (F. 218°, farblose Nadeln aus A.) u. dann 5. Dichlor-β-naphtoësäure (II, s. o.), $C_{10}H_5Cl_2.CO_2H$ (F. 291°, farblose Nadeln, wl. in sd. A.), entsteht auch direkt aus β-Naphtoësäure, Jod u. Chlor (Eg.-Lsg.), ferner aus den beiden isomeren Monochlor-β-naphtoësäuren als Hauptprod., weshalb der Dichlorsäure obige Formel (II) zukommt. Derivate: a. Äthyläther, $C_{10}H_5Cl_2.CO_2.C_2H_5$ (F. 66°, Nadeln aus A.); b. Kaliumsalz mit $1H_2O$, farblose Nadeln aus h. W.; c. Ba-Salz mit $4H_2O$, farblose Nadeln, swl. in W.; d. Ca-Salz mit $2^1/_2 H_2O$, Prismen, swl. in k. W. — Kaliumpermanganat oxydiert die Säure in alkal. Lsg. zu einem Gemenge von 75—80 Tln. Dichlorphtalsäure u. 20—25 Tln. Trimellithsäure. 6. Dichlordinitro-β-naphtoësäure, $C_{10}H_3Cl_2(NO_2)_2CO_2H$ (F. 283°, farblose, rhombische Blätter aus sd. Eg.), aus der Dichlorsäure (F. 291°) mittels rauchender HNO_3 u. konz. H_2SO_4; Äthyläther (F. 128°, farblose Nadeln aus h. A.); bei Anwendung von HNO_3 (D. 1,42) entstehen mehrere Mononitroderivate. 7. Dichlor-β-naphtoësäure, $C_{10}H_5Cl_2.CO_2H$ (F. 282°, Nadeln aus h. A.), aus der Dinitrosäure (F. 282°) durch Reduktion, Diazotieren etc.; Äthyläther (F. 72°, farblose Nadeln, ll. in A.). Ein Chloratom der Säure ist in α-Stellung im carboxylfreien Benzolkerne. 8. Dichlor-β-naphtoësäure, $C_{10}H_5Cl_2.CO_2H$ (F. 254°, weiße Nadeln durch Sublimation, ferner aus A., Eg.), erhalten aus der Dinitrosäure (F. 248°) wie bei (7); Äthyläther (F. 86—87°, Nadeln aus A.). 9. Monobrom-β-naphtoësäure, $C_{10}H_6BrCO_2.C_2H_5$ (F. 258°, farblose Nadeln aus A.); Äthyläther (F. 53 bis 54°, weiche Nadeln). — Bei der Oxydation der β-Naphtoësäure mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. entstanden Trimellithsäure, $C_6H_3(CO_2H)_3$ (F. schwankend 190°, 222°, 228°), u. mehrere noch nicht untersuchte Substanzen. Die so erhaltene Trimellithsäure weicht von der aus Kolophonium gewonnenen ab. — Schließlich sei noch erwähnt:

die Carboxylgruppe läſst sich in den Derivaten der β-Naphtoësäure nicht wie bei der α-Säure durch HNO_3 austreiben u. ist also fester gebunden. — Eine von WOLFFENSTEIN (**87**. 1041; **88**. 752) dargestellte Chlornaphtoësäure (F. 196°) hat die nebenstehende Konstitution. Eine o-Nitro-β-naphtoësäure konnte nicht isoliert werden. (Jpr. [2.] **43**. 409—32. 17/4. [Juli 1890.] Stockholm.)



WACHTER.

E. Paternò und **L. Caberti**, *Derivate der Lapachosäure.* In seiner ersten Mitteilung über die Lapachosäure hat PATERNÒ für die Monobromlapachosäure die Formel $C_{15}H_{13}.O_2.OBr$ aufgestellt (vgl. **80**. 134.) Später (**89**. II. 658) gaben HOOKER u. GREEN derselben die Formel eines Bromlapachons (s. nebenstehende Formel):

$$C_{10}H_4\left\{\begin{matrix}O \\ CHBr-CH-CH<{CH_3 \atop CH_3} \\ O\end{matrix}\right.$$

Die eine wie die andere Auffassung hat ihren Wert, die Frage kann indes nur durch Reduktion der Monobromlapachosäure gel. werden. Dieselbe gelingt am besten, wenn man fein gepulverte Monobromsäure in Kalilauge suspendiert u. Zinkpulver hinzusetzt. Die Rk. tritt sofort ein, u. die Fl. wird trübe rotbraun. Man filtriert u. sättigt die Lsg. mit CO_2, wodurch das entstandene Harz sich niederschlägt. Man filtriert nochmals u. erhält eine blutrote Lsg., aus welcher HCl Lapachosäure fällt, die nach Umkrystallisieren alle Eigenschaften der ursprünglichen Säure zeigt. Dieses Ergebnis beseitigt die Formel von HOOKER u. GREEN u. bestätigt die Formel PATERNÒ's.

Nach den Mitteilungen von PATERNÒ u. MINUNNI (**89**. II. 328) giebt die Lapachosäure ein Kondensationsprod. mit Thiophen. Nach den nunmehr angestellten Verss. beruht aber die Entstehung dieses Prod. auf der Kondensation zwischen dem Lapachon und Thiophen, während eine ähnliche Verb. zwischen Lapachosäure und Thiophen sehr schwer oder gar nicht darzustellen ist, wegen der Leichtigkeit, mit welcher sich die Lapachosäure unter dem Einflusse von Entwässerungsmitteln in Lapachon verwandelt. (Gz. **21**. 374—81. 15/4. [August.] Palermo, chem. Inst. d. Univ.)

SACHSSE.

Raphael Meldola u. **Frank Hughes**, *Notizen über die Azoderivate des β-Naphtylamins.* Die Reihe der aus Nitranilinen u. β-Naphtylamin darstellbaren Azoderivate wurde abgeschlossen durch Bereitung des *o-Nitrobenzolazo-β-naphtylamins;* dasselbe bildet bronzefarbene Schuppen vom F. 198°. Bei der Einw. von Natriumnitrit in warmer Eisessiglsg. entsteht *o-Nitrobenzolazo-β-naphtol.*

$$C_{10}H_6<{N_2.C_6H_4.NO_2(o) \atop N_2.OH(\beta)} = C_{10}H_6<{N_2.C_6H_4.NO_2(o) \atop OH(\beta)} + N_2.$$

Dasselbe bildet hellrote Nadeln vom F. 209—210°. Findet die Einw. in kalter essigsaurer Lsg. statt, so wird das Naphtylacetat gebildet:

$$C_{10}H_6<{N_2.C_6H_4.NO_2(o) \atop N_2.OH(\beta)} + C_2H_3O.OH = C_{10}H_6<{N_2.C_6H_4.NO_2(o) \atop O.C_2H_3O(\beta)} + N_2 + H_2O.$$

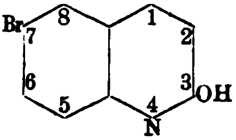
Letzteres ist ein tiefrotes Öl, aus welchem die Acetylgruppe leicht durch Alkalien entfernt werden kann. Auch die Acetylderivate der o-, p- u. m-Nitroazoderivate des β-Naphtylamins, $C_{10}H_6<{N_2.C_6H_4.NO_2\,(o,\ p\ oder\ m) \atop NH.C_2H_3O(\beta)}$ wurden dargestellt; sie bilden orangefarbene bis rote Nadeln vom F. 154°, 227—228° u. 192°.

Aus den p- u. m-Nitroverbb. wurden die *Pseudazimide* nach der Methode von ZINCKE durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessigsäurelösung dargestellt. Die erste dieser Verbb. bildet farblose Nadeln vom F. 236°, die letztere weiſse Nadeln vom F. 224°. In sehr geringer Menge entsteht das Pseudazimid der o-Verb. Die

Formel dieser Körper ist: $C_{10}H_6<{N \atop N}>N.C_6H_4.NO_2$ (p oder m). Bei der Einw. von Aldehyden auf diese *β*-Naphtylaminazoderivate entstehen *Triazine*, welche noch untersucht werden. Rauchende HNO_3 verwandelt die Azoverb. in orangefarbene, amorphe Produkte, welche schwer zu reinigen u. amorph sind. (LChS. [7/5.*]; ChN. **63.** 245; JCh. **59** 372.) BODLÄNDER.

B. Felix Ahrens, *Über γ-Dipyridyl und das zugehörige Dipiperidyl.* Das (**88.** 1618) beschriebene *γ-Dipyridyl* war nicht rein. Durch Reduktion der Base u. Verwandlung des *γ*-Dipiperidyls in die Nitrosoverb. $C_{10}H_{18}N_4O_2$, gelbe Kryställchen aus warmem A. erhält man eine reine Substanz. Durch Reduktion erhält man *γ*-Dipiperidyl, $C_{10}N_2H_{20}$, Nadeln aus Ä., F. annähernd 160°, hygroskopisch, ll. in W., A., Ä., Chlf., $C_{10}N_2H_{20}.H_2PtCl_6$, Blättchen, $C_{10}H_{20}N_2(HAuCl_4)_2$, Nadeln. (B. **24.** 1478—80. 25/5. [9/5.] Breslau. Univ.-Lab.) WAGNER.

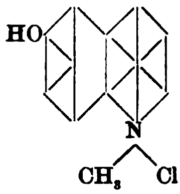
Ad. Welter, *Über die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Monobromchinoline: Bromcarbostyrile und Dibromchinoline.* E. ERLENMEYER u. J. ROSENHEK (B. **18.** 3295) erhielten aus unterchloriger Säure u. Chinolin *α*-Oxychinolin (Carbostyril), A. EINHORN u. R. LAUCH (B. **19.** 53) desgl. aus p-Chlorchinolin u. HClO Chlorcabostyril. In analoger Weise gewann Vf. aus HClO u. Monobromchinolinen Carbostyrile. Verbb. 1. p-Bromcarbostyril:



(F. 269° unkorr., gelbe Nadeln aus A., l. in NaOH, NH_3, konz. Mineralsäuren, Eg., A. etc.), erhalten aus h., wss. Lsg. (1½ l) von Borsäure (150—200 g), alkoh. Lsg. von p-Bromchinolin (filtriert in 9 l W.) u. Zugabe von 1 l Chlorkalklsg. (1 : 5, k. W.) u. Fällen mit CO_2 aus dem in Natronlauge gelösten Natriumsalze (Blättchen). 2. p-*α*-Dibromchinolin (**90.** II. 557), $C_9NH_5Br_2^{3.7}$ (F. 166—167°, weiße Blättchen aus A., leicht flüchtig), durch Erhitzen (100°, ca. 2 Stdn.) von p-Bromcarbostyril mit überschüssigem PBr_5. 3. m-Bromcarbostyril, $C_9NH_4(OH)_2Br_6$ (F. 288°, mikroskopische Tafeln aus A., Nadeln durch Sublimation, aus Eg.), erhalten wie Verb. 1. aus m-Bromchinolin (Lösen des Unterchlorigsäureesters des m-Bromchinolins in NaOH u. Fällen mit CO_2). 4. m-*α*-Dibromchinolin (**90.** II. 557), $C_9NH_5Br_2^{3.6}$ (F. 134°, farblose Nadeln, resp. sechsseitige Tafeln aus A., l. in A., Ä., Chlf., Mineralsäuren), aus m-Bromcarbostyril durch Erhitzen (130—140°, ca. 4—5 Stdn.) mit überschüss. PBr_5, liefert mit Salpeterschwefelsäure das Mononitroderiv. $C_9H_4Br_2.NO_2.N$ (F. 180°, farblose Nädelchen aus A.). 5. ana-Bromcarbostyril, $C_9NH_5(OH)^3Br^8$ (F. 300°, Nädelchen aus A.), aus ana-Bromchinolin (wie oben); Kalisalz (vier- u. sechsseitige, silberglänzende Täfelchen, wl.) 6. ana-*α*-Dibromchinolin, $C_9NH_5Br_2^{3.8}$ (F. 86°, Nädelchen aus A.), aus ana-Bromcarbostyril mittels PBr_5 (nicht über 100°, ca. 2 Stdn.). — Die Addition von HClO an o-Bromchinolin konnte auf gewöhnliche Weise nicht bewirkt werden. (Jpr. [2.] **43.** 497—504. 1/5. [April.] Crefeld.) WACHTER.

Ad. Claus u. H. Howitz, *LXXXVII. Über die Halogenalkylate des p-Oxychinolins und die aus ihnen durch Einwirkung von Alkalien entstehenden quaternären Ammoniumhydroxyde.* In anderer Weise wie bei den Halogenalkylaten des o-Oxychinolins (**90.** II. 555) wirken Alkalien und feuchtes Silberoxyd auf die Halogenalkylate des p-Oxychinolins, indem hierbei die entsprechenden quaternären Ammoniumoxydhydrate mit den charakteristischen Eigenschaften der wahren quaternären Ammoniumhydroxyde gebildet werden. Letztere durch KOH oder NH_3 ausgeschiedenen Basen sind ll. in W., l. in A.; die Lsgg. sind noch in großer Verd. stark alkalisch, die krystallwasserhaltigen Krystalle nach dem Trocknen hygroskopisch, aber beständig. Die durch Lösen in Säuren entstandenen Salze sind mit den ursprüng-

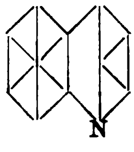
lichen Additionsprodukten identisch. Die durch Aufnahme von CO_2 entstandenen kohlensauren Salze lassen sich nicht isolieren, indem bei Zusatz von Ä. zu den alkoh. Lsgg. nicht die Carbonate, sondern die freien Basen ausfallen. In Ä. sind diese Basen unl., was für die wahren Ammoniumhydroxyde charakteristisch ist. Die vom Krystallwasser befreiten Basen gehen beim Erwärmen (60—70°, trockner Luftstrom) oder im Vakuum über H_2SO_4 (10—14 Tage) unter Wasserverlust in Anhydride (Phenolbetaïne) über, welche durch Wasseraufnahme wieder die Ammoniumhydroxyde liefern. Bei höherer Temperatur werden die Basen zersetzt. — Verbb.: 1. *p-Oxychinolinchlormethylat*:



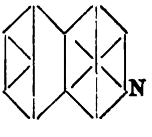
(bräunt sich über 250°, Z. 270—275°, hellgelbe, durchsichtige Säulen u. Nadeln mit 1 H_2O), aus dem Jodmethylat mittels Chlorsilber; *Platindoppelsalz*, $[C_9H_6.(OH)^4.N.CH_3Cl]_2.PtCl_4$ (rötliche Nädelchen aus sd. Weingeist; Z. 255°); 2. *p-Oxychinolinmethylsulfat*, $(C_9H_6[OH]^4N)_2(CH_3)_2.SO_4 + 5H_2O$ (gelbl. Nadeln aus verd. A., sll. in W.), aus Jodmethylat u. Ag_2SO_4; 3. *p-Oxychinolinmethyloxydhydrat*, $C_9H_6(OH)^4.N.CH_3OH + H_2O$ (über 110° fast Schwarzfärbung, Z. ca. 200°, hellgelbe, flache Nadeln aus W., hellgelbe Prismen aus A., ll. in W., l. in A., stark alkalisch; 4. *p-Oxychinolin-*

methylbetaïn, $C_9H_6N.CH_3$ (dunkelrote Nädelchen, sehr hygroskopisch); 5. *p-Oxychinolinäthylbromid*, $C_9H_6(OH)^4.N.C_2H_5Br$ (Z. 240—245°, über 200° Farbenänderung; farbl., glasglänzende Tafeln u. Säulen aus W., ll. in W., A.), aus p-Oxychinolin u. Bromäthyl; 6. *p-Oxychinolinäthylhydroxyd*, $C_9H_6.(OH)^4.N.C_2H_5OH + H_2O$ (bei 70° Rotfärbung, Z. ca. 140°, bernsteinrötliche, glasglänzende Prismen u. Säulen, leichter l. in Chl. als die Methylverb., sonst gleiche Eigenschaften); 7. *p-Oxychinolinbenzylchlorid*, $C_9H_6(OH)^4.N.C_7H_7Cl + 1^1/_2H_2O$ (Bräunung bei ca. 230°, F. u. Z. 235—237°, farblose Tafeln, l. in W.), durch Erhitzen von Benzylchlorid mit p-Oxychinolin; 8. *p-Oxychinolinbenzyloxydhydrat*, $C_9H_6.OH.N.C_7H_7OH + 2H_2O$ (ziegelrot, krystallinischer Nd.), aus dem Benzylat mittels Kali etc. Aus W. krystallisiert die Base in roten Säulen oder Prismen, giebt beim Trocknen im Vakuum über H_2SO_4 eine anhydrische Verb. $C_9H_6N.C_7H_7.O$ (dunkelrotes, sehr hygroskopisches Pulver), verharzt beim langsamen Erhitzen zwischen 70 u. 80°, schmilzt, rasch erhitzt, bei 100° u. zersetzt sich bei 120—125°. — Im Gegensatz zu obigen Verbb. gehören die aus den Alkylaten des Chinolins und seiner bisher untersuchten Abkömmlinge entstehenden in Ä. lösl. quaternären Basen einer anderen Klasse von Ammoniumbasen an. Bedingt wird die eigenartige Rk. der Halogenalkylate des p-Oxychinolins durch das Vorhandensein des Hydroxyls in der Parastellung. Wie früher (**90.** II. 346) auseinandergesetzt, können in den Chinolinen, wie im Naphtalin, nicht beide Ringsysteme zur vollen zentralen Bindung gelangen, und es prägt der Ring mit unvollkommener Zentralbindung der ganzen Verb. einen spezifischen in gewissen Rkk. zur Geltung kommenden Charakter auf. So erklärt sich das verschiedene Verhalten von Chinolin (I) u. Isochinolin (II).

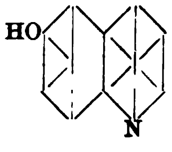
I



II



III



Der Ring mit unvollkommener Zentralbindung strebt eine stabilere Bindungs-

form an, so dafs z. B. beim Chinolin unter bestimmten Umständen ein Wechsel der vollen zentralen Bindung von dem stickstofffreien zum stickstoffhaltigen Ring erfolgt. Was nun hinsichtlich der Konstitution des Naphtalins u. des β-Naphtols gesagt wurde, gilt auch für das p-Oxychinolin und das Chinolin, dafs nämlich durch den Eintritt der Hydroxylgruppe in eine β-Stellung des Benzolringes die volle sechsvalenzige Zentralbindung von dem letzteren auf den Pyridinring übergegangen ist, und hat demnach das p-Oxychinolin die Konstitution (III). Das wesentlich verschiedene Verhalten des letzteren von dem Chinolin u. seinen meisten Abkömmlingen findet hierdurch eine volle Erklärung. — Hinsichtlich des verschiedenen Verhaltens des Chinolins u. Isochinolins bei der Oxydation genügt zur Erklärung die verschiedene Stellung (α u. β) des Stickstoffatoms, nicht aber, was die Umsetzung ihrer Halogenalkylate mit Alkalien, resp. mit Silberoxyd betrifft. Die Isochinolinhalogenalkylate liefern a. mit Silberoxyd in Ä. unl. quaternäre Ammoniumoxydhydrate, deren Salze mit den ursprünglichen Alkylaten identisch sind, b. mit Alkalien andere Basen, deren Salze mit den ursprünglichen Alkylaten nicht identisch sind. Die Chinolinhalogenalkylate liefern sowohl mit Silberoxyd als auch mit Alkalien die gleichen in Ä. l. Basen, welche mit Säuren die ursprünglichen Alkylate geben und sich von den Ammoniumhydroxyden wesentlich unterscheiden. Eine Erklärung für dieses verschiedene Verhalten geben die verschiedenen inneren Bindungsverhältnisse der einzelnen Ringe. — Ein β-ständiger Hydroxylrest zieht in den mehrkernigen Ringsystemen die partielle Zentralbindung zu sich u. verleiht ihr eine gewisse Stabilität. Infolge dieses bei dem Isochinolin fehlenden Halts greift die partielle Zentralbindung in die Umsetzung der Halogenalkylate durch Kali mit ein. Wird nun in dem p-Oxychinolin die erwähnte Wirkung der Hydroxylgruppe durch Ätherifizierung aufgehoben, so nähert sich das Verhalten der entstandenen p-Alkyloxychinoline dem des Isochinolins, indem nicht mehr durch Silberoxyd und durch Alkali die gleichen Basen entstehen. p-Methoxychinolinmethyljodid giebt z. B. a. mit Silberoxyd das in Ä. unl. p-Methoxychinolinmethyloxydhydrat (gelbe Nadeln, bildet kein Alkoholat, ein wahres Ammoniumoxydhydrat, b. mit Kali eine in Ä. l. Base mit den Eigenschaften der aus dem Chinolin erhaltenen. Letztere liefert aus A. Krystalle des Alkoholates. — Da aus denselben Verbb. mittels Silberoxyd wahre Ammoniumhydroxyde, mittels Kali dagegen Basen mit den Eigenschaften der bisher bekannten Chinoliniumbasen gewonnen werden, so können letztere nicht mehr als Ammoniumoxydhydrate aufgefafst werden. — (Forts. folgt.) (Jpr. [2.] **43.** 505—30. 1/5. Freiburg i. Br. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

E. Merck, *Neue Alkaloide aus Sabadillasamen.* Aus den Sabadillasamen wurden zwei neue Alkaloide abgeschieden, die beide die Eigentümlichkeit haben, dafs sie, durch Alkalien, kohlensaure Alkalien oder NH_3 in Freiheit gesetzt, gelöst bleiben u. sich erst beim Erwärmen in Flocken abscheiden. Zur Reindarstellung der ersten Base *Sabadin* diente das Nitrat, dessen F. nach Umkrystallisieren aus W. 308° ist. Das Alkaloid wurde der wss. Lsg. durch Ä. entzogen, in welchem es, frisch gefällt, ll. ist, u. aus welchem es sich in kurzen Nadeln abscheidet. Die Krystalle haben F. 238—240° unter Zers. u. sind in Ä. u. W. wl. Der in Ä. gelöst bleibende Anteil der frisch gefällten Substanz bleibt nach dem Verdunsten des Ä. als Lack ohne bestimmten F. zurück. Aus A. wurde nur die krystallisierte Modifikation erhalten. Mit konz. H_2SO_4 entsteht zunächst Gelbfärbung mit grünlicher Fluorescenz, später geht die Färbung durch Blutrot in Violett über. Die Zus. ist $C_{29}H_{51}NO_8$, die des *Chlorhydrates* $C_{29}H_{51}NO_8HCl + 2H_2O$; letzteres schwärzt sich bei 260° u. schm. unter Zers. bei 282—284°. Das *Bromhydrat* fängt bei 130° an sich zu zersetzen. Das *Nitrat* l. sich in 131 Tln. W. von 13° u. in 50 Tln. sdd. W. Das *Golddoppelsalz,* $C_{29}H_{51}NO_8.HCl.AuCl_3$, ist in W. wl. Das Alkaloid wirkt niesenerregend.

Das zweite Alkaloid, *Sabadinin,* hat die Zus. $C_{27}H_{45}NO_8$ oder wahrscheinlicher

$C_{27}H_{45}NO_8$, beginnt oberhalb 160° zu sintern und zers. sich allmählich bei höherer Temperatur; in W. ist es zl., in Ä. wl., in A. ll. Das *Sulfat* hat 3 Mol. Krystallw., von denen $^1/_2$ Mol. bei 104°, $2^1/_2$ Mol. bei höherer Temperatur entweichen; es ist hygroskopisch. Das Golddoppelsalz bräunt sich bei 160°. Die Base wirkt nicht niesenerregend. (Ar. **229**. 164—69. Darmstadt.) BODLÄNDER.

E. Merck, *Über das Pseudokodeïn, ein neues Kodeïnderivat.* Bei der Darst. von Apokodeïn wurde als Nebenprod. eine neue Base, das *Pseudokodeïn*, erhalten, die sich vom Apokodeïn durch ihre Krystallisationsfähigkeit unterscheidet, vom Kodeïn durch den höheren F., 179°, die geringere Löslichkeit in den Lösungsmitteln des Kodeïns, durch die Krystallform der Base u. von deren salzsaurem Salz u. dadurch, daſs sie durch NH_3 sowohl aus den kalten, als aus den kochenden wss. Lsgg. sofort in Krystallnädelchen ausgeschieden wird. Die Zus. ist $C_{18}H_{21}NO_3 + H_2O$; aus Ä., worin die Base wl. ist, krystallisiert sie in glänzenden, durchsichtigen Nadeln; α_D, in alkoh. Lsg. bestimmt, ist —91,04°. Das *Chlorhydrat*, $C_{18}H_{21}NO_3.HCl$, zers. sich bei 217—218°, das *Nitrat* bei 190—192°, das *Bromhydrat* hat F. 228—230°. Mit Sublimat entsteht das in k. W. zl. *Quecksilbersalz* $(C_{18}H_{21}NO_3HCl)_2.3HgCl_2 + 1^1/_2H_2O$, welches bei 150° zu sintern beginnt u. bei 173—178° schm. Das *Pikrat* schm. bei 209—210° u. Zers., das *Platindoppelsalz* zersetzt sich bei 214° u. ist in k. W. wl., in w. W. zl. Die durch KOBERT vorgenommene pharmakologische Prüfung der Base ergab etwa 3fach schwächere Wirkung wie die des Kodeïns. Narkose tritt nicht ein sondern nur den epileptischen Anfällen ähnliche Krämpfe. Eine therapeutische Verwendung des Präparates erscheint ausgeschlossen. (Ar. **229**. 161—64. Darmstadt.) BODLÄNDER.

K. Fragner, *Amaryllin und Belamarin, zwei neue Alkaloide.* (Vorl. Mitt.). Aus Amaryllis formosissima, resp. Amaryllis Belladonna. Es werden nur qualitative Rkk. gegeben, Analysen sind noch nicht ausgeführt. (B. **24**. 1498—1500. 25/5. [11/5.] Prag. B. FRAGNER's Apotheke.) WAGNER.

S. Gabriel, *Hofmeister's krystallinisches Eieralbumin.* Vf. hat die von HOFMEISTER (**89**. II. 1050) beschriebenen Verss. wiederholt, wobei es mit nur geringen Modifikationen des Verfahrens gelang, die von demselben beschriebenen Formelemente darzustellen u. in allen Stadien ihrer Entwickelung zu beobachten. Die anfangs entstehenden Kugeln, von HOFMEISTER Globulithe genannt, sind ihrer Gröſse nach sehr verschieden u. haben ganz das Aussehen von Fetttröpfchen in der Milch. Sie sind optisch durchaus homogen. Im Verlaufe der Darst. jedoch, bisweilen auch beim bloſsen Stehen, verlieren sie diese Homogenität und zeigen dann eine radial faserige Textur. Der Übergang der einen Form in die andere gleicht täuschend dem Erstarren eines Flüssigkeitstropfens zu einem konzentrisch strahligen Krystallaggregat. Die neuen Formen, von HOFMEISTER Sphärolithe genannt, sind die sicheren Vorboten der eigentlichen Eiweiſskrystalle. Die Sphärolithe zerfallen zunächst in Nadelbüschel, dann in einzelne Nadeln. Man kann diesen Übergang auch unter dem Mikroskop direkt durch einen leisen Druck auf das Deckglas bewirken. Den Hauptgrund für die Krystallisation des Eiweiſses hat man jedenfalls in der Natur des angewandten Lösungsmittels zu suchen. Daſs die Krystallisation eines Körpers von der Art des Lösungsmittels beeinfluſst wird, geht einfach aus der Thatsache hervor, daſs viele Substanzen aus der einen Fl. leichter krystallisiert erhalten werden können, als aus der anderen. Daſs dieser Einfluſs aber auch bis zur völligen Verhinderung der Krystallisation anwachsen kann, zeigen die neueren Beobachtungen PAWLEWSKIS' (**90**. I. 580) an dem Paraffin. Diese Unters. führte namentlich auch zu dem Resultate, daſs die Molekulargröſse des Paraffins in seinen essigsauren Lsgg. zwischen den Formeln $C_{24}H_{50}$ und $C_{27}H_{56}$ liegt, daſs aber nicht gesättigte Lsgg. in Benzol auf die doppelte und gesättigte wahrscheinlich auf die vierfache Molekulargröſse schlieſsen

lassen. Die Analogie der Paraffinlsgg. mit den Eiweißlsgg. legt uns die Annahme nahe, daß das in Nadeln abgeschiedene Eiweiß ein geringeres Molekulargewicht besitzt, wie das gewöhnliche, oder, was dasselbe ist, daß das kolloidale Eiweiß ein Polymerisationsprodukt des krystallisierten ist. Was die chem. Zus. des Präparates anlangt, so hat es HOFMEISTER dahingestellt, ob reines Eiweiß oder eine Verb. desselben mit Ammonsulfat vorliegt. HARNACK hat dagegen angegeben (**91**. I. 322), daß die Krystalle nur 5°/₀ Albumin u. somit 95°/₀ Ammonsulfat enthielten. Diese an sich unwahrscheinliche Angabe wird durch des Vfs. Untersuchung widerlegt. Zu derselben diente ein sehr gelungenes, fast ausschließlich aus Nadeln bestehendes Präparat, welches ca. ein Jahr lang über Schwefelsäure gelegen hatte. Die Analyse ergab:

80,86 Albumin, 15,56 Ammonsulfat, 3,39 Wasser, 0,19 Asche.

Das Ammonsulfat ist aus dem Ammoniakstickstoff berechnet. Der Gehalt an Sulfat läßt sich ungezwungen mit der mechanisch anhaftenden Mutterlauge erklären. Wenn daher eine Verb. von Eiweiß mit Sulfat vorliegt, so dürfte der Salzgehalt derselben nur unbedeutend sein. Auch die Globulinsubstanz der Paranüsse versuchte Vf. nach der HOFMEISTER'schen Methode krystallisiert zu erhalten, es gelang jedoch nur, Kugeln, und zwar solche von sehr ansehnlicher Größe, darzustellen, Krystalle konnten auch nach mehrmaligem Auflösen der Ndd. nicht beobachtet werden. (Z. **15**. 456—64. 13/5. [20/3.] Breslau, tierchem. Inst. der Univ.; Sep. v. Vf.) SACHSSE.

V. Oliveri, *Citronenöl*. (Gz. **21**. 318—30; C. **91**. I. 927.) ARENDT.

G. B. Negri, *Krystallform einiger Cantharidinverbindungen*. Vf. beschreibt die Krystallformen des Cantharidinmethylimids, $C_{10}H_{11}O_3NCH_3$, F. 125°, des Cantharidinäthylimids, $C_{10}H_{11}O_3NC_2H_5$, F. 105°, des Cantharidinallylimids, $C_{10}H_{11}O_3NC_3H_5$, F. 80°, des Cantharidinphenylimids, $C_{10}H_{11}O_3NC_6H_5$, F. 129°, und des Cantharidinnaphtylimids, $C_{10}H_{11}O_3NC_{10}H_7$, F. 232°. (RAL. **7**. 355—60. [19/4.*].) SACHSSE.

Medizinische Chemie.

M. Kolb, *Zur Äthiologie der idiopathischen Blutfleckenkrankheit* (Purpura hämorrhagia). Vf. ist es gelungen, in drei reinen Fällen von echter idiopathischer Blutfleckenkrankheit ein und dasselbe Bakterium zu züchten, welches bei verschiedenen Tieren ein dem menschlichen Krankheitsbilde ganz ähnliches wieder hervorzurufen im stande ist, und wobei gleichzeitig aus dem erkrankten Tiere der gleiche, auch in den menschlichen Organen gefundene Bacillus wieder kultiviert werden konnte. Dieser Bacillus, welchen Vf. „bac. hämorrhagicus" nennt und eingehend beschreibt, ist also der Erreger der genannten Krankheit. Der Bacillus ähnelt in seinen morphologischen Eigenschaften den FRIEDLÄNDER'schen Pneumoniebacillen, dem Bacill. sputigenus crassus, dem Proteus Zenkeri u. Bac. hominis capsulatus, dem PFEIFFER'schen Kapselbacillus u. den Typhusbacillen. (AGes. **7**. 60—82. Mai. Berlin.) PROSK.

Galky und **Paak**, *Vergiftung durch Wurst und Fleisch*. Im Oktober 1885 erkrankte eine große Anzahl Arbeiter in Egelsdorf u. Röhrsdorf infolge Genusses von Pferdefleisch u. Pferdeleberwurst; ebenso erkrankten in Liebenthal, wohin von diesem Fleische verkauft worden war, mehrere Personen aus nämlicher Ursache. Die Unters. im städtischen Laboratorium zu Breslau blieb resultatlos. Zwei der giftigen Würste, welche an das kaiserl. Gesundheitsamt gesandt wurden, waren feucht, fühlten sich klebrig an u. hauchten einen widrigen, muffigen Geruch aus. Der Inhalt roch nach Knoblauch, war dunkelrot gefärbt u. stark gepfeffert. Aus diesen Würsten isolierten Vff. einen lebendigen Bacillus, welcher bei einer großen Anzahl von Tieren, z. B. Affen, angetroffen wurde u. sehr oft innerhalb 24 Stunden letal verlaufende Krank-

heiten erzeugt. Die Krankheit zeigt als Begleiterscheinungen oft Fieber u. Diarrhöe, und der Tod tritt unter diesen Umständen in kürzerer oder längerer Zeit ein. Der Bacillus der Würste war nicht identisch mit dem Bacillus enteritidis von GÄRTNER. (RFa. **4.** 178—79.) HEFELMANN.

A. Berlioz, *Untersuchung von vier Rhinolithen.* Vf. hat vier derartige Nasenkonkremente analysiert; sie enthielten:

	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4
W.	5,80%	5,10%	4,0 %	6,90%
Organische Stoffe . .	16,60 „	18,20 „	16,0 „	18,10 „
Calciumphosphat . .	62,02 „	60,61 „	61,40 „	47,63 „
Magnesiumphosphat .	5,08 „	6,28 „	3,93 „	6,68 „
Calciumcarbonat . .	10,50 „	9,81 „	14,67 „	20,69 „
Eisen	?	gröfsere Spur	?	gröfsere Spur

Vf. sucht, auf Grund dieser Analysen die Ursache der Rhinolithiase herzuleiten. (JPCh. [5.] **23.** 447—49. 1/5.) PROSKAUER.

Herm. Hager, *Über Spermin u. den Wert desselben.* (Vgl. **90.** I. 94; **91.** I. 193. 444. 465. 466. 785:) Vf. ist bemüht, ein unparteiisches Urteil über das Spermin abzugeben, ohne sich indes auf eigene Verss. zu stützen. Besonderes Gewicht legt Vf. auf die physiologischen Verss. von Fürst TARCHANOFF, ROSCHTSCHININ, HUBBENET, SCHICHAREFF, STANGE etc., welche die stimulierende Wirkung desselben dargethan haben. Zu gunsten PÖHL's führt Vf. weiterhin an, dafs nach MENDELEJEW's Briefen SCHREINER, der Entdecker des Spermins, in dem PÖHL'schen Präparate Spermin erkannt u. der Rk. mit Mg u. $AuCl_3$ ausdrücklich entscheidenden Wert beigelegt hat. Dem negativen Befund der Unterss. von BEILSTEIN, TRAPP u. DIANIN vermag Vf. als ausschlaggebend deshalb nicht anzuerkennen, weil die Bedingungen, unter denen sich Sperminphosphat in Krystallen ausscheidet, seiner Ansicht nach zu wenig untersucht sind. Andererseits registriert Vf. die Angaben der Fabriken von MERCK und SCHERING, denen es nicht gelang, Spermin aus Tiertestikeln zu gewinnen. — Unter Hinweis auf die unbestrittene Auktorität MENDELJEW's schliefst Vf., dafs es feststehe, dafs PÖHL das Spermin nach SCHREINER's Vorschrift aus einem Stoffe darstellte, welcher Spermin liefert und enthält, und dafs die physiologischen Verss. die volle Sperminwirkung erkennen liefsen. (Auf die Arbeit von AL. JÜRGENS (**91.** I. 193) geht Vf. nicht ein. D. Ref.) (PP. **24.** 369—70. Frankfurt a. O.) HEFELMANN.

Brown-Séquard, *Über das Spermin.* Vf. hat zunächst an seinem eigenen Körper Verss. angestellt und nach der Injektion mit Hodenflüssigkeit eine Regulierung der Stühle, Vermehrung der Muskelkraft u. eine besondere Erleichterung beim geistigen Arbeiten beobachtet. Nach sechs Wochen hatte die Einwirkung des Spermins aufgehört. Als ihn ein Keuchhusten sehr angegriffen hatte, injizierte er die durch Verreiben von zwei Meerschweinchenhoden mit 2 ccm W. hergestellte Flüssigkeit durch das Rektum. Andere haben beobachtet, dafs ein durch Cachexia palustris völlig darniederliegender Mann durch Injektion von Hammelhodenfl. auffallend gebessert wurde. Sehr günstige Erfolge hat man bei Dyspepsien, Incontinentia urinae, Lepra, manchmal bei Tabes und namentlich bei Anämie gesehen. (Journ. de méd.; PP. **24.** 373.) HEFELMANN.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

K. Merke, *Die Wohnungsdesinfektion der Stadt Berlin.* Die Abhandlung enthält eine genaue Beschreibung der Wohnungs- u. Effektendesinfektion in Berlin u. der Ausbildung des Personales, welchem die verantwortliche Ausführung derselben

anvertraut ist. Der Abhandlung ist beigegeben eine „Instruktion für die städtischen Wohnungsdesinfektoren u. Desinfektionsaufseher, sowie ein Verzeichnis der zu einer Wohnungsdesinfektion erforderlichen Gerätschaften u. Gebrauchsgegenstände. (VGes. **23**. 258—76. Berlin.) PROSKAUER.

Marx, *Hat die Handhabung der Gewerbehygiene in Preufsen in den letzten zehn Jahren Fortschritte gemacht; ist die Beteiligung der Medizinalbeamten an derselben ausreichend?* Die Fortschritte in der Handhabung der Gewerbehygiene in Preufsen sind die folgenden: 1. Das Verzeichnis der genehmigungspflichtigen Anlagen des § 16 der Reichsgewerbeordnung wurde erweitert durch die Aufnahme von Kalifabriken und Anlagen zum Imprägnieren von Holz mit erhitzten Teerölen, Kunstwollefabriken und Gewerbeanlagen zur Herstellung von Celluloid, Dégrasfabriken, Fabriken, in welchen Röhren aus Blech durch Vernieten hergestellt werden, aufser mechanisch-technischen Anlagen auch noch durch solche zur Dest. oder Verarbeitung von Teer u. Teerwasser, Anlagen, in welchen aus Holz oder ähnlichem Fasermaterial auf chem. Wege Papierstoff hergestellt wird (Cellulosefabriken), Anstalten, die zum Trocknen u. Einsalzen ungegerbter Tierfelle dienen, sowie Verbleiungs-, Verzinnungs- u. Verzinkungsanstalten u. Anstalten zur Herstellung von Albuminpapier. 2. Die Gewerbehygiene berührende Gesetze sind: das Reichsgesetz, betr. die Krankenversicherung der Arbeiter in gewerblichen Anlagen, das Gesetz, betr. die Anfertigung u. Verzollung von Zündhölzern, das Unfallversicherungsgesetz u. das Gesetz, betr. die Unfallversicherung der bei Bauten beschäftigten Personen. 3. In das Gebiet der Gewerbehygiene schlagen ein die Bekanntmachungen etc., betr. die Redaktion der Gewerbeordnung für das D. Reich, die Beschäftigung jugendlicher Arbeiter auf Steinkohlenbergwerken, die Ausdehnung der Unfallversicherung auf Arbeiter u. Betriebsbeamte in Betrieben, die sich auf die Ausführung von Bauten erstrecken, Fabrikation von Bleifarben u. Bleizucker, Tabakfabriken u. das Verbot der Beschäftigung von Arbeiterinnen u. jugendlichen Arbeitern in Gummiwarenfabriken bei der Anfertigung von Präservatifs und anderer gleichen Zwecken dienenden Gegenstände. 4. Die Beteiligung der Medizinalbeamten an der Handhabung der Gewerbehygiene ist eine unzureichende. (VGes. **23**. 205—29. Erwitte.) PROSKAUER.

Hagemann, *Der gegenwärtige Stand u. die verschiedenen Systeme der Reinigung der Abwässer unter besonderer Berücksichtigung der Dortmunder Verhältnisse.* Vf. bespricht die Vorteile u. Nachteile der natürlichen Bodenfiltration durch Berieselung, die einfache Filtration durch die Erdschichten u. die Kombination von mechanischer Klärung mit den chem. Fällungsmethoden. Am meisten leisten die ersten Methoden, u. nur, wo dieselben aus diesem oder jenem Grunde nicht ausführbar sind, verbleibt die mechanische und chemische Klärung. Die zwei Haupttypen der letzteren Anlagen ist: 1. die Abwässerklärung in grofsen horizontalen Becken (Frankfurt a. M. LINDLEY), 2. in Tiefbrunnen (MÜLLER-NAHNSEN) u. Flachbrunnen mit aufgesetztem, cylindrischem Mantel (RÖCKNER-ROTHE). Dieselben klären zwar die Schmutzwässer, entfernen aber trotz des Kalkzusatzes nicht die fäulnisfähigen Stoffe in befriedigender Weise. Die Dortmunder Anlage, die sich dem MÜLLER-NAHNSEN'schen Tiefbrunnensystem anschliefst, arbeitet mit fast gleichen Resultaten, wie die Potsdamer (**91**. I. 840); auch hier ist die desinfizierende Wirkung des Chemikalienzusatzes eine sehr geringe. Die organ. Stoffe haben keine Verminderung, sondern eine Vermehrung erfahren. Vorzügliche Wirkk. würde geleistet werden, sobald man die geklärten Abwässer der Dortmunder Anlage noch zur Berieselung verwenden würde; hierzu würden 125 ha (für 89000 Einw.) Rieselland ausreichen, da es sich hier lediglich nur um eine Nachreinigung handelt. Vergleicht man die beiden Typen der mechanischen Reinigung, so findet man, dafs die Beckenanlage ein sehr viel gröfseres Areal bedarf, als die Brunnenanlage, dafs das mechan. Reinigen der Becken vom Schlamm umständlich ist u. Aus-

schaltung eines ganzen Beckens bedarf, daſs die eintretende Fäulnis in den groſsen Becken die Umgebung stärker verpestet, als bei der Brunnenanlage, u. der Verbrauch an Chemikalien bei jener gröſser ist, da dieselben in den Becken zu Boden sinken, während sie beim Wasseraufstieg in den Brunnen durch ihre entgegengesetzte Sinkbewegung viel besser ausgenutzt werden. Beide Klärmethoden geben bei genügendem Kalkzusatz genügende Resultate. (Ztschr. Mediz. Beamte. **4.** 38—48. 73—83. 113—26. Dortmund.) PROSKAUER.

B. Lepsius, *Über den Erfolg verschiedenartiger Klärmethoden zur Reinigung des Sielwassers in den Klärbecken zu Frankfurt a. M.* Die Arbeit teilt ausführlich die Analysenergebnisse der chemischen u. bakteriologischen Unterss. mit, über deren Gesamtergebnis bereits **90.** II. 961 berichtet worden ist. (VGes. **23.** 230—57. Frankfurt a. M.) PROSKAUER.

Illing, *Beitrag zur sanitären Charakteristik der Zuckerfabriksabwässer.* Die Abwässer einer mittelgroſsen Rübenzuckerfabrik betragen annähernd so viel, wie die Schmutzwässer einer Stadt von 20000 Einwohnern; sie enthalten bei Verarbeitung von 4000 Zentnern Rüben pro Tag ungefähr so viel org. Stoffe, wie eine Stadt von 50000 Einwohnern liefert. Von den verschiedenen Abwässern der Fabrikation sind am reichsten an fäulnisfähigen Stoffen die Diffusionswässer, Osmosewässer und die Gärwässer von dem Wiederbelebungsprozeſs der Knochenkohle. Für die Fluſsverunreinigung von Interesse ist ihr Gehalt an Zucker u. Sulfaten, die gute Nährstoffe für die Beggiatoa alba sind u. Anlaſs zur H_2S-Bildung geben. Vf. sieht diese Alge als Zeichen eines vollständig verpesteten u. verdorbenen W. an. Die gärungsfähigen Stoffe von Abwässern aus vier Fabriken häuften sich während der Kampagne 1881/82 in der Oppa derart an, daſs das W. sich nicht mehr filtrieren u. zur Wasserversorgung verwenden lieſs. Die Rübenwaschwässer sind ebenfalls nicht so bedeutungslos, als angenommen zu werden pflegt; diesen am nächsten stehen die Kondensationswässer, deren gröſste Bedeutung in ihrer enormen Quantität und in der hohen Temperatur besteht, mit der sie abgeleitet werden. Auſserdem enthalten sie viel NH_3 u. reduzierbare Subst. Die Spodiumregenerationswässer verhalten sich verschieden, je nach der Art der Wiederbelebung der Kohle. Geschieht dieselbe durch Gärung, so nähern sich dieselben den Osmosewässern u. enthalten viel N-haltige u. N-freie Stoffe, sowie Mineralsubstanzen. Die Osmosewässer stellen ein dünnes Extrakt der Rübe dar mit groſsen Mengen Dextrin, Gummi u. dgl. Ihnen nahe stehen die Diffusions- u. Schnitzelpreſswässer, welche sehr reich an suspendierten u. gel. Stoffen sind. Vf. verlangt, daſs die verschiedenen Reinigungsverfahren dem jeweiligen Charakter der Abwässer angepaſst, daſs die Temperaturen der letzteren herabgedrückt werden, so daſs Gärungsvorgänge nicht möglich sind, u. daſs dieselben neutrale Rk. zeigen. Die mechan. Klärvorrichtungen sollen solche Dimensionen u. Einrichtungen aufweisen, daſs in denselben nicht nur die Abscheidung der angeschwemmten Stoffe erfolgen, sondern die Entfernung des Sediments ohne Betriebsstörung erfolgen kann. Die Diffusions- u. Schnitzelpreſswässer sollen auf chem. Wege gereinigt werden; die Osmosewässer sind nicht abzuleiten, sondern einzudampfen u. weiter zu verarbeiten. (Österr. Sanit. Wesen **2.** Nr. 44—50; Hyg. Rundschau **1.** 372—75. 15/5.) PROSK.

Oskar Löw, *Zur Frage der Selbstreinigung der Flüsse.* Zu den verschiedenen Ursachen, welche bei der Selbstreinigung der Flüsse möglicher Weise eine Rolle spielen, darf man auch die Entwickelung von Algen zählen. Dieselben können die gel. Fäulnisprodukte aufnehmen u. im Ernährungsprozeſs verarbeiten. Hierher gehören nicht nur niedere chlorophyllführende Organismen, sondern auch Diatomeenarten, (Kokkoneïden, Vaucheriaarten, Spirogyraarten, Kladophora, Ödogonium und Oscillaria). Spyrogyren, welche bei längerer Lichtentziehung meist bald nach dem Verbrauch des Stärkemehlvorrates absterben, leben in verd. (0,1%) Lsgg. von Methyl-

alkohol, Methylal oder Glykol noch lange im Dunkeln fort. Selbst anorganische Salze können von den Algen bei erstaunlich grofsen Verdünnungen noch aufgenommen werden. (AH. 12. 261—68. München.) PROSKAUER.

Max v. Pettenkofer, *Zur Selbstreinigung der Flüsse.* Vf. schliefst sich der Ansicht Löw's (siehe vorst. Ref.) an, dafs die sog. Selbstreinigung der Flüsse nicht allein in einer blofsen Sedimentierung der suspendierten Bestandteile u. in der Oxydation der org. Stoffe mittels des im W. absorbierten O beruht — Annahmen, welche bisher nur sehr unvollständig erklärt werden konnten —, sondern zum gröfsten Teil auf dem vegetativen Leben im W., ähnlich wie die Vegetation einen verunreinigten Boden zu reinigen vermag. Man wird daher einem Flusse stets nur so viel Schwemmbares anvertrauen, dafs die Flufsvegetation dieses auch verarbeiten kann. Die Gefahren der Übersättigung mit Verunreinigungen sind bei der Isar und bei München ausgeschlossen. Die Isar besitzt reichliche Algenvegetationen, sie besitzt eine grofse Stromgeschwindigkeit u. kann daher nicht sedimentierend, sondern nur verdünnend auf den Sielinhalt Münchens wirken u. ihre Selbstreinigung im weiteren Verlaufe nur fördern. Schliefslich kommt Vf. wieder (91. I. 39) darauf zurück, dafs gegen die vollständige Durchführung des Schwemmsystems in München u. die direkte Einleitung in die Isar nicht eine einzige stimmfähige Thatsache angeführt werden könne. (AH. 12. 269—74. München.) PROSKAUER.

H. Röttger, *Die Trinkwasserverhältnisse von Würzburg.* Vf. teilt das Ergebnis der chem. Untersuchung einer Reihe von Trinkwässern der Stadt Würzburg mit, unter Berücksichtigung der geologischen Formationen, aus denen die Brunnenwässer herstammen. Die Unterss. geben im allgemeinen ein trauriges Bild von der Beschaffenheit des Untergrundes der Stadt Würzburg. Vf. verlangt schliefslich von der hygienischen Prüfung des Trinkwassers 1. in chem. Hinsicht unter Aufgeben der Grenzzahlen eine Berücksichtigung der örtlichen geognostischen Verhältnisse; 2. eine dauernde, regelmäfsig vorzunehmende bakteriologische Kontrolle unter Berücksichtigung der Zahlen u. Arten der Bakterien, u. 3. eine technische Prüfung in gröfserer Ausdehnung, als sie bis jetzt üblich war. (AH. 12. 221—39. Würzburg, kgl. Untersuchungsanstalt.) PROSKAUER.

E. Mansfeld, *Über die Untersuchung von Armeekonserven.* Ein *Fleischzwieback* A war aus: 43,18 kg Weizenmehl, 47,32 kg rohem Fleisch, 2,96 kg Speckfett, 0,60 kg Salz, 0,06 kg Kümmel, 1,18 kg Bierhefe u. 4,70 kg W. dargestellt u. lieferte 56,63 kg Backprod.; ein *Suppenfleischzwieback* B wurde gebacken aus: 51,42 kg Weizenmehl, 26,72 kg gekochtem Fleisch, 3,82 kg Schweinefett, 0,71 kg Salz, 0,31 kg Fleischextrakt, 4,77 kg Zwiebeln, gelbe Rüben, Zeller u. Petersilie, 0,02 kg Majoran, 0,04 kg Pfeffer, 12,19 kg Bierhefe, W. u. Fleischsuppe. Die Analyse ergab folgende Zus.:

	W.	Asche	Proteïn	Fett	Stärke
A	7,87	2,27	24,06	8,83	49,54
B	6,83	1,99	20,19	10,22	52,06

	Cellulose	N-freie Extr.-St.	NaCl in Asche	Ranzidität des Fettes
A	0,56	6,87	0,77	0,76
B	0,72	7,99	0,76	0,75

Fett und Stärke wurden in einer Portion bestimmt. 10 g wurden erst entfettet, dann verkleistert und mit Diastase behandelt, hierauf auf 200 ccm verd. und mit $^1/_{10}$ Vol. konz. HCl 3 Stdn. lang im Wasserbade gekocht, neutralisiert, auf 500 ccm aufgefüllt u. nach dem Filtrieren 20 ccm zur Dextrosebestimmung verwendet. Das Cu wurde nach WEIN's Tabellen direkt auf Stärke berechnet. — Die Verteilung des N war wie folgt:

a. In der ursprünglichen Substanz:

	Verdauliches Eiweifs	Unverdauliches Nukleïn	l. N-Verbindungen	Summe
A	21,32	0,62	2,09	24,03
B	16,93	1,86	1,39	20,18
	b. In Prozenten der N-Substanz:			
A	88,62	2,67	8,71	100,00
B	83,87	9,23	6,90	

Die Bereitung der Verdauungsflüssigkeiten geschah nach den bekannten Vorschriften von A. Stutzer, welche angeführt werden.

Verteilung der Nährstoffe in der Trockensubstanz:

	Verdauliches Eiweifs	Fett	Kohlehydrate
A	23,25	9,58	53,77
B	18,17	10,97	55,88
	Nährstoffverhältnis, berechnet auf 100 g Fett:		
A	243	100	561
B	166	100	509

Unter der Annahme, dafs der Soldat im Felde pro die 145 g Eiweifs, 100 g Fett u. 500 g Kohlehydrate benötigt, findet Vf. die Zus. von B als geeignet, von A als weniger geeignet, weil dasselbe zu wenig Fett auf die grofse Menge Eiweifs enthält. Im übrigen begutachtet Vf. beide Konserven, zumal weil gemischte Kost damit verabreicht wird, sehr günstig. (ZÖA. **45**. 255—58. Wien. Lab. d. Apoth.-Ver.) Hefelm.

Mineralogische und geologische Chemie.

Ch. Tomlinson, *Über die Wirkung geringer Beimengungen fremder Substanzen auf die Krystallisation.* Verf. bespricht einige bekannte Erscheinungen. (PMg. [5.] **31**. 393—99.) Sauer.

E. Weinschenk, *Über Serpentine aus den östlichen Zentralalpen und deren Kontaktbildungen.* Serpentin tritt in den verschiedensten Formationen bis in die Tertiärformation teils in Lagern, teils in Stöcken auf. Es ist jetzt sicher gestellt, dafs der Serpentin immer sekundären Ursprunges aus Magnesiasilikaten, teils aus Olivin, teils aus thonerdefreien Gliedern der Pyroxenamphibolgruppe sich bildete, in ersterem Falle aber vorwiegend Maschen-, in letzterem Gitterstruktur zeigt. Nur über die Entstehung der tertiären Serpentine gehen die Ansichten noch weit auseinander, indem man z. T. glaubt, für dieselben eine ursprüngliche Ablagerung als Serpentinmasse annehmen zu müssen. — Vom Vf. wurde das südliche Gebiet des Venedigerstockes mit seinen Serpentinlagern näher durchforscht, hier, wo an den sogenannten Zentralgneifs die Schieferhülle sich anlegt, bestehend aus Hornblendeschiefer, Glimmerschiefer, Chlorit- und Kalkglimmerschiefer. In diesem Schichtensystem tritt der Serpentin an zahlreichen Punkten zu Tage, doch nie in schichtförmigen, flötzartigen Einlagerungen, sondern in plumpen Massen am häufigsten zwischen Chlorit- u. Kalkglimmerschiefern; nur einmal fand er sich im Zentralgneifse. Nach ihrer Struktur zu urteilen, scheinen die hier vorkommenden Gesteine vorwiegend aus Augitgesteinen hervorgegangen zu sein. Stellenweise waren noch Augit-

reste aufzufinden; doch da sich auch Hindeutungen auf Anwesenheit von Olivin fanden, gehörten einige sicher zu den Pikriten. Talk spielt eine nicht geringe Rolle, so dafs stellenweise der sonst massige Serpentin immer schieferiger wird, zuletzt in Talkschiefer übergeht. Die Serpentine werden mehrfach von, wie der Vf. glaubt, ganz echten Kontaktgesteinen umgeben. Doch wurden dieselben nicht durchweg, sondern nur an einzelnen Lagern beobachtet, u. auch hier z. T. nur lokal entwickelt gefunden. Am besten sind derartige Kontaktgebilde am Serpentinlager des Kleiniselthales nachgewiesen, welches im Kalkglimmerschiefer liegt. Dieser Serpentin zeigt das Bild eines normalen Pyroxenserpentines, welcher aber nicht scharf gegen den umgebenden Schiefer absetzt, sondern durch eine Art Übergangszone, bestehend aus schieferigem Serpentin mit Aggregaten von Tremolit und Magnetit, sowie ophicalcitähnlichen Lagen, die bis mehrere Meter mächtig werden können, verknüpft ist. Darauf folgt nach dem Schiefer zu ein Komplex von Silikatgesteinen, welche als Silikathornfelse erklärt werden, nämlich nach einander gebänderte Epidotschiefer mit gröberen Ausscheidungen von Epidot, Diopsid u. Hornblende, dichtes Calcit-Chlorit-Epidotgestein mit viel Pyrit, massiges dunkelgrünes Gemenge von gelblichem Epidot, lichtgrünem Diopsid, mit zahlreichen Flüssigkeitseinschlüssen u. viel Magnetit, zuletzt besonders granatreiche Gemische mit Drusen von Vesuvian, Epidot u. Diopsid. Am Serpentin der Eichamspitze besteht die Kontaktzone aus kavernösem, dichtem Epidotgestein mit farblosem Diopsid, Strahlstein, Granat, Calcit, dann folgt dichter Vesuvianfels mit etwas Granat. Bisweilen zeigt der Serpentin dicht am Contakt eine Art Sphärolithstruktur, während sich Kontakterscheinung in angrenzenden Schiefern, wenn diese Chloritschiefer sind, darin äufsern, dafs sich auf Klüften desselben mit Asbest überzogene Krystalle von Albit, Epidot u. Apatit ausschieden. Am Serpentin zwischen Kleinbach- und Grofsbachthal konnten ebenfalls dichte Epidotgesteine mit Strahlstein u. Diopsid, sowie Diopsidfels als Kontaktbildungen erkannt werden. Die Deutung aller dieser Bilder als Eruptivkontaktbildungen wird einigermafsen dadurch erschwert, dafs, wie erwähnt, gerade an der am schönsten ausgebildeten Zone durch Ophicalciteinschaltungen eine Art Übergang zwischen dem Serpentin u. dem Kalkglimmerschiefer erzeugt wird. Vf. möchte daher diese Grenzzone für eine sekundär hydatogene erklären. (München 1891. 1—56. Habilitationschrift.) Sauer.

Robert Otto u. **J. H. Kloos**, *Künstlicher Periklas, ein Produkt der Magnesiumindustrie.* Kleine Oktaeder dieses Minerals (4 mm Kantenlänge), gelbgrau bis farblos, D. 3,555 u. 3,571 (natürlicher Periklas 3,75), mit 98,21% u. 97,94% MgO und 1,57%, bez. 1,70% Fe_2O_3 fanden sich in einem als Muffelofen in Chamotte gemauertem Ofen vor, in welchem zur Gewinnung von HCl und Cl Magnesiumoxychlorid erhitzt wurde. Die Krystalle zeigten die Spaltbarkeit des natürlichen Periklases. (B. **24**. 1480—82. [25/5.] Braunschweig. Techn. Hochsch.) Wagner.

Richard Lorenz, *Mineralsynthetische Versuche.* Wenn man amorphes Schwefelzink mit Salmiak erhitzt, so dafs der Salmiak langsam sublimiert, so bilden sich am Deckel des Tiegels Krystalle von Zinksulfid. Nach einiger Zeit hört die Entwickelung von Salmiak auf, und beim Erkalten bleibt eine gelbliche, stark hygroskopische M. zurück, die, von neuem erhitzt, wieder Salmiak abgiebt, nach dessen Vertreibung der Boden des Tiegels mit krystallisiertem Zinksulfid erfüllt ist. In den Dämpfen, aus denen sich die Krystalle von Zinksulfid absetzen, ist nicht dieses als solches vorhanden, sondern Chlorzink neben H_2S und NH_3. Ähnliche Erscheinungen werden beim Erhitzen von Schwefeleisen mit Salmiak beobachtet. Auch hierbei kann man die Anwesenheit des Metallchlorides in den Dämpfen nachweisen. Die Bildung krystallisierter Sulfide auf diesem Wege ist also identisch mit der Rk. von Durocher, bei denen die Chloride im H_2S-Strome sublimiert werden. Bei der letzteren Rk. entsteht daneben HCl, bei der vom Vf. beobachteten die dissociierten Dämpfe von HCl u. NH_3.

Um das Auftreten von HCl zu vermeiden, erhitzte der Vf. die Metalle im H_2S-Strome. Man erhält *Troilit*, indem man über ein Bündel Eisendraht, welches zu schwacher Rotglut erhitzt ist, H_2S leitet. Frisch sind die kleinen, so entstehenden, wahrscheinlich hexagonal hemimorphen Krystalle farblos, sie laufen aber schnell gelb, blau u. bräunlich an. Die Temperatur mufs nahe dem F. des Schwefeleisens sein, ohne ihn zu erreichen. Die Krystalle enthalten etwas mehr S, als der Formel FeS entspricht, 37,0 statt 36,3%, aber weniger als im Magnetkies enthalten ist.

Bei der Einwirkung von H_2S auf Zinkdämpfe entsteht *Wurtzit* in hexagonalen, deutlich hemimorphen Säulen. Die Darst. erfolgt im hessischen Tiegel oder im Schlösing'schen Injektorofen. Die Zus. entspricht der Formel ZnS.

Am leichtesten und am schönsten erhält man CdS bei Einw. von H_2S auf Cd-Dämpfe, die wegen des geringen K. von Kadmium im Verbrennungsrohr stattfinden kann. Bei Einw. von reinem H_2S entstehen bessere Krystalle als bei Anwendung von verd. Gase. Nach der Untersuchung von Groth enthält das Präparat neben schönen Krystallen, die deutlich als *Greenockit* zu erkennen sind, einen ganz gleich gefärbten Körper in grofser Menge, der schöne monokline Zwillinge bildet. Es scheint sich also hier eine neue Modifikation des Kadmiumsulfides gebildet zu haben. (Eine Analyse des Präparates, namentlich der monoklinen Krystalle, scheint nicht gemacht worden zu sein. Ref.) (B. **24**. 1501—10. Göttingen. Univ.-Laborat.) Bodländer.

C. Schmidt, *Über ein zweites Vorkommen von dichtem Vesuvian in den Schweizeralpen.* E. v. Fellenberg und F. Berwerth hatten aus den Serpentinen des Piz Longhin, Bergell zuerst als Jadeït ein aus Vesuvian und Salit bestehendes Gestein beschrieben, welches der Vf. einer erneuten Untersuchung unterwirft, wobei er zu der Überzeugung kommt, dafs der Salit ein Zersetzungsprod. des Vesuvians ist. Ein Gerölle aus der Nähe des Sees von Mattmarck im Saasthale, Wallis, erwies sich als durchaus übereinstimmend zusammengesetzt, so dafs der Vf. die Möglichkeit betont, dafs wenigstens ein Teil der prähistorischen Jadeïtgerätschaften nicht aus diesem der Schweiz fremden Materiale bestehen könnten, sondern aus solchem der Umwandlung in Salit unterlegenen Vesuvian, der als endemisches Gestein keine Handelsverbindungen mit weit entfernten Gegenden zur Beschaffung des Materiales voraussetzt. (Eclogae geol. Helv. **2**. 83—86. 1/10. 90.) Nies.

W. P. Blake, *Columbit von den Black Hills, Süddakota. Mit drei Holzschnitten.* Im Anschlufs an die von W. P. Headden (**91**. I. 722) gegebenen Analysen bildet der Vf. typische Krystallformen ab u. veröffentlicht von S. L. Penfield ausgeführte Messungen. Hiernach unterscheiden sich die Columbite von Ingersoll dadurch von denen der Etta-Grube, dafs erstere nach 100 sehr flach sind, während die letzteren durch stärkere Entwickelung von 010 neben 100 etwas dicker sind. Die Begrenzung in der Richtung der Hauptaxe wird bei den von Ingersoll stammenden Exemplaren von Brachy- u. Makrodoma fast im Gleichgewicht gebildet, während bei solchen der Etta-Grube das Makrodoma viel stärker, als das Brachydoma entwickelt ist. Als neue Fläche wurde an einem Krystall von Ingersoll 730 aufgefunden. Alle Winkelmessungen lassen sich auf das von E. S. Dana angegebene Axenverhältnis $a:b:c = 0{,}8285:1:0{,}88976$ beziehen. Mehrfache Bestimmung der D. lieferte für Provenienzen der Etta-Grube zwischen 6,447 u. 6,642 schwankende Werte, für solche der Ingersoll-Grube Werte von 5,873—5,901. (Sil. [3.] **41**. 403—5. 1/5.) Nies.

W. P. Headden, *Zwei Phosphate von den Black Hills, Süddakota.* Das eine der beiden Phosphate bildet bis 25 kg schwere Massen im Granit des früher Nimrod, jetzt Riverton genannten Grubenfeldes bei Harney City, Pennington County, Süddakota. Äufserlich dunkelbraun, innerlich etwas heller, wird es von Adern eines noch nicht näher untersuchten doppeltbrechenden Minerals durchschwärmt; es ist

amorph, von Säuren leicht zersetzbar. Die Resultate der unten gegebenen Analysen, zu deren Bewahrheitung noch mehrere Einzelbestimmungen dienen, die bei der Berechnung des Mittels Berücksichtigung fanden, bezieht der Vf. unter Annahme des W. als basisch u. einer Vertretung der zweiwertigen Elemente durch eine äquivalente Menge des Aluminiums auf die Formel $R_5^{II}P_2O_{10}$, worin $R^{II} = {}^3/_4[MnCaFeH_2Na_2] + {}^1/_4Al_2$ ist. Er giebt dem Mineral unter Anspielung auf diese (wie zugegeben werden muſs) etwas rätselhafte Zusammensetzung den Namen *Griphit* von *γρῖφος*, Rätsel.

	P_2O_5	MnO	CaO	Al_2O_3	FeO	MgO	Na_2O	K_2O	H_2O	Cl	Unl.
1. (gef.)	38,61	29,74	7,70	9,94	3,83	0,14	5,52	0,30	4,15	0,11	0,14
2. (gef.)	38,45	28,97	7,66	10,09	4,01	0,16	5,70		4,43	n. best.	0,18
3. (Mittel)	38,52	29,64	7,47	10,13	4,00	0,15	5,52	0,30	4,29	0,11	0,16.

Spuren von Li u. Fl.
Summen: 1. 100,18; 2. 99,65; 3. 100,29. — D. 3,401.

Das andere Phosphat kommt in Gesellschaft von Beryll u. Spodumen im Granit des Zinnbergwerks Nickel-Plate, Pennington County, Süddakota, vor und bildet Knollen, welche äuſserlich mit Glimmer u. Zinnstein gemengt sind, innerlich dagegen aus dem reinen dunkelgrün gefärbten, an der Luft sich bräunenden Mineral bestehen. Die Analysen führen zu $4R_3^IPO_4.9R_3^{II}P_2O_8$, so daſs es sich also um ein mit dem Triphylin nahe verwandtes aber nicht identisches Mineral handelt.

	P_2O_5	FeO	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Li_2O	Fl	Glühv.	Unl.
1. (gef.)	38,52	25,29	15,45	5,42	1,56	7,46	2,00	0,28	0,69	0,73	2,49
2. (gef.)	38,76	24,82	15,64	5,64	1,44	nicht bestimmt					2,44
3. (Mittel)	38,64	25,05	15,54	5,53	1,50	7,46	2,00	0,28	0,69	0,73	2,47.

Summen: 1. 99,89; 3. 99,89. — D. 3,612.
(Sil. [3.] **41.** 415—17. 1/5.) Nies.

W. E. Hidden u. J. B. Mackintosh, *Ergänzende Notiz über das Vorkommen von Polykras in Nord- u. Südkarolina. Mit 2 Holzschnitten.* Der in der früheren Notiz (**90.** II. 261) erwähnte Fundort in Südkarolina liegt etwa 6 km von Marietta, Greenville County, u. lieferte im Ganzen etwa 1,5 kg, welche durch Waschen eines stark kaolinisierten Granits gewonnen zu sein scheinen. Wiederholte Prüfungen bezogen sich sowohl auf die Formen als auf die Zus. der süd- u. nordcarolinischen Vorkommen. An neuen Flächen wurden 001, 103 u. 233 gemessen, auch stellt sich bei den wenigen Krystallen, welche an beiden Enden ausgebildet sind, Hemimorphismus u. Hemiëdrie heraus. Eine von Rowland ausgeführte sorgfältige spektralanalytische Unters. wies Niob, Ditan, die Metalle der Yttererden, Scandium, Uran, Eisen u. Blei sicher nach. Die Rk. auf Mn, Al, Di, La u. Ce war schwächer, diejenige auf Th zweifelhaft; die Abwesenheit von Ta, Be, Tl und Germanium konnte konstatiert werden. Der Gehalt an Scandium wird der Menge nach nur von derjenigen im Xenotim aus Nordcarolina übertroffen. Mit verbesserten Methoden ausgeführte Analysen ergaben:

1. Henderson County, Nordcarolina. — 2. Greenville County, Südcarolina.

	Nb_2O_5	TiO_2	R_2O_3	FeO	UO_2	PbO	Fe_2O_3	CaO	H_2O	Unl.	SiO_2	Summe
1.	19,48	29,31	27,55[1]	2,87	13,77	—	—	—	5,18	—	—	98,16
2.	19,37	28,51	21,23[2]	2,47	19,47	0,46	0,18	0,68	4,46	0,12	1,01	97,96.

[1] Yttererden mit dem Atomgewicht = 112. — [2] Yttererden mit dem Atomgewicht = 114,1.

(Sil. [3.] **41.** 423—25. 1/5.) Nies.

W. E. Hidden und **J. B. Mackintosh**, *Mineralogische Notizen.* 1. *Auerlith.* Eine citronengelbe Varietät des Minerals von Price's Land, Henderson County, Nordcarolina, ergab einen höheren Gehalt an Phosphorsäure u. eine dementsprechende Verminderung der Kieselsäuremenge, was zugleich mit einer Verminderung der D. verbunden ist. Im übrigen ordnen sich die Werte der Analyse der früher gegebenen Formel (vgl. **89**. I. 139) unter. Unter den Krystallen wurden Zwillinge, nach dem gewöhnlichen Zinnstein-Rutil-Gesetz verbunden, aufgefunden.

P_2O_5	SiO_2	ThO_2	Fe_2O_3	H_2O	Summe	D.
8,58	6,84	72,16[1]	1,78	10,64	100	4,051—4,075.

[1] Aus der Differenz bestimmt, da die Thorerde nach der Unters. auf Reinheit, aber vor dem Wägen verloren ging.

2. *Sulfohalit* (vgl. **89**. I. 139). Ein sorgfältiges Studium der wenigen Krystalle macht es wahrscheinlich, daſs das Mineral hemiëdrisch ist. Einer der Krystalle enthielt einen Flüssigkeitseinschluſs mit Gasblase.

3. *Fayalit vom Cheyenne Mount, Colorado.* Das Mineral, das in einer geschlossenen Masse im Gewichte von fast 5 kg im Granit vorkam, ist durch seine hohe D. ausgezeichnet. Die Analyse ergab:

SiO_2	FeO	MnO	CaO	Summe	D.
27,66	65,94	4,17	0,47	98,24	4,35.

Es ist wahrscheinlich, daſs ein Teil des Eisens als Oxyd vorhanden ist; über die Ursache des auffallend hohen Verlustes läſst sich nichts aussagen. (Sil. [3.] **41**. 438 bis 439. 1/5.) Nies.

W. E. Hidden, *Mineralogische Notizen.* 1. *Neues Vorkommen von Bastnäsit und Tysonit.* Eine zusammenhängende Masse kam bei Maniton in der Gegend von Pikes Peak vor, welche äuſserlich aus hexagonalen tafelförmigen, tief braunen Krystallen bestand, während das Innere wachsgelben unveränderten Tysonit enthielt. D. 6,007. Ein weiſses, erdiges Mineral, welches groſse Flecken im Bastnäsit u. Tysonit bildet, ist wohl sicher ein Zersetzungsprod., vielleicht ein Gemenge von Bastnäsit mit Lanthanit.

2. *Vier neue Fundorte von Fergusonit.* Bei Amelia Court House, Virginia, fanden sich einige kleine Krystalle von Fergusonit rechtwinkelig auf Orthit aufgewachsen; D. 5,0—5,6. Auf den Zirkongruben bei Storeville, Anderson County, Südcarolina, ist ein stark hydratisierter Fergusonit, vielleicht richtiger Yttrogummit, von Korund, Granat u. Columbit begleitet. Gute Krystalle, zum Teil auch stark verändert, kamen mit Allanit u. Cyrtolith auf der Glimmergrube Grassy Creek vor. Endlich lieferten die Goldwäschereien der Rutherford County, Nordcarolina, das Mineral, begleitet von Xenotim, Malakon, Monazit, Rutil etc.

3. *Über Orangit von Landbö, Norwegen.* Das untersuchte Exemplar ist dem *Uranothorit* zuzurechnen. Eine Partialanalyse ergab 11,97% H_2O, 18,50% SiO_2, 52,53% ThO_2, 9,00% UO_3, 1,32% PbO u. etwas CaO u. FeO. Wenn überhaupt, ist nur wenig Cerium u. Yttrium vorhanden; D. 4,303—4,322. Auch eine andere, als *Thorit* bestimmte erdige Masse erwies sich als ein unreiner Uranothorit mit 45% ThO_2 u. 1% Yttererden. (Sil. [3.] **14**. 440—41. 1/5.) Nies.

C. Friedel, *Über den Nesquehonit.* Das dem Aragonit ähnliche, äuſserlich leicht zu einer opaken Substanz verwitternde Mineral entstammte einer Anthracitgrube bei la Mure, Departement Isère, u. erwies sich nach den Resultaten der Analyse als identisch mit Genth's u. Penfield's Nesquehonit (**90**. I. 613). Nur konnte der Vf. jenen pseudomorphen Zusammenhang mit Lansfordit, welchen die genannten Forscher annehmen, nicht nachweisen; es entstammte das Material vielmehr dem

Innern des Stückes, während sich die Oberfläche nur etwas ärmer an W. erwies, welches auch zum Teil schon beim Aufbewahren in trockner Luft an diese abgegeben wurde.

1. Analyse. — 2. Werte der Formel $MgCO_3.3H_2O$.

	CO_2	MgO	H_2O	Summe
1. (gef.)	31,85	29,24	39,11	100,20
2. (ber.)	31,88	28,98	39,14	100.

(BMfr. **14**. 60—63. 3/5. [12/2.*].) Nies.

A. v. Kalecsinszky, *Mitteilungen aus dem chemischen Laboratorium der kgl. ungar. geolog. Anstalt.* Von den 8 Analysen beziehen sich 3 auf Kalksteine, 1 auf Kohle, 2 auf Laven, 1 auf Helvin, 1 auf Ofner Bitterwasser; nur die 4 letzteren dürften weiteres Interesse verdienen. — Schollenlava vom Berge Peleczke, Ivany (1); Fladenlava von ebendort (2). — Helvin von Kapnikbanga, in Gangausfüllung mit Quarz u. Rhodochrosit zitronengelbe Krystalle bildend; D. 3,203 (3).

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	BeO	MnO	Mn	K_2O	Na_2O	S	H_2O
1.	53,99	24,27	7,35	9,23	2,39	—	—	—	0,57	1,57	—	0,55
2.	54,20	19,72	10,49	9,40	2,46	—	—	—	0,64	2,05	—	0,68
3.	32,82	—	0,66	—	—	13,45	36,40	9,02	—	—	5,25	—

4. Ofener Bitterwasser; schwach Eisen ausscheidend, alkalisch, beim Aufkochen Kalk niederschlagend; D. 1,0377; in 1000 Tln. enthaltend:

$MgSO_4$	Na_2SO_4	Na_2CO_3	NaCl	$CaSO_4$	Summa
22,4785	12,6617	2,8885	1,5719	1,3018	40,9024

(Jahresb. d. kgl. ungar. geol. Anst. 1889. 180—86. Budapest.) Sauer.

K. Dalmer, *Altenberg-Zinnwald.* (Erläuterung zur geolog. Spezialkarte des Königr. Sachsen.) Das von Sektion Altenberg-Zinnwald umfaſste Areal gehört der Kammregion des Erzgebirges an, liegt zum weitaus gröſseren Teile noch auf dem nördlichen Abhange des Gebirges u. greift nur im Süden mit einem Stück auf den böhmischen Abfall über. An der Zusammensetzung des Gebietes beteiligen sich: Gneiſsformation, Phyllitformation, Steinkohlengebirge, eine ältere durch Granit, Quarzporphyr u. Granitporphyr, sowie eine jüngere, lediglich durch Basalt vertretene Eruptivformation. Von den Erzlagerstätten des Gebietes sind jene der Altenberg-Zinnwalder Gegend allbekannt; ein besonderes hohes wissenschaftliches Interesse verleihen denselben aber die engen genetischen Beziehungen zu den Eruptionen der hier auftretenden postcarbonischen Granite. Die archäische Formation tritt nur von Osten u. Westen her in das Gebiet ein, sie besteht einerseits aus Biotit- u. Muskovitgneiſsen, ganz ähnlich jenen des Freiberger Gebietes, andererseits aus Phyllitkomplexen (mit glimmerigen Quarzphylliten, Albit- u. Kalkphylliten, sowie Hornblendeschiefern); die Hauptmasse, den mittleren Teil des Gebietes, nehmen die älteren Eruptivgesteine ein, 1. der auſserordentlich mächtige, westnordwestlich streichende Gang von Quarzporphyr (Teplitzer Quarzporphyr), welcher nach Westen zu, über den Rand seiner Eruptionsspalte hinübergreifend, sich deckenartig auch über das Carbon erstreckt, also jünger ist als dieses; — 2. ein diesen Porphyr an seiner Ostflanke begleitender Granitporphyr; — 3. ein nordwestlich streichender Zug von Granitstöcken, welcher das groſse Schellerhauer Massiv, die örtlich sich anschlieſsende Altenberger Granitkuppe, u. die Stöcke von Altenberg u. Zinnwald umfaſst; zu diesen postcarbonischen Graniten gehört auch das nordöstliche Vorkommen am Bärensteiner Pfarrbusche, während der Fleyer Granit im westlichen Teile, wie auch die hier auftretenden Porphorgänge älter sind. — Der *Teplitzer Quarzporphyr* besitzt eine 4 km, lokal auf 1 km sich zusammenziehende, aber auch auf 8 km sich ausdehnende

Mächtigkeit quer zum Streichen, enthält in rotbrauner mikrokrystalliner Grundmasse dihexaedrische Quarze, rötliche Orthoklase, spärlicher weifslichen Plagioklas und ölgrünen Glimmer ausgeschieden u. variiert insofern, als eine 200—400 m breite Grenzregion äufserst krystallarm wird, oder sich umgekehrt mitten in der Porphyrmasse recht krystallreiche, granitporphyrartige Abänderungen einstellen. Der östlich an die Masse des Teplitzer Porphyrs herantretende Granitporphyr hat eine ziemlich einförmige Zus. (mehrere zentimetergrofse Orthoklase, kleine Plagioklase, Chloritputzen, wenig Quarz in einer fast schon mit blofsem Auge auflösbaren granitischen Grundmasse), wird jedoch einerseits etwas quarzporphyrisch nach der Grenze, andererseits lokal makrogranitisch. Seine Verbandverhältnisse mit dem Teplitzer Quarzporphyre weisen darauf hin, dafs derselbe zwar jünger als dieser ist, jedoch zu einer Zeit empordrang, als der Teplitzer Quarzporphyr noch nicht vollkommen verfertigt war, sich also an der Grenze noch etwas verflöfsen konnte. — Die oben aufgeführten postcarbonischen Granite des Gebietes gehören den Albitgraniten an. Für ihr jüngeres Alter sprechen folgende Erscheinungen: 1. In dem den Altenberger Granitstock umgebenden Granitporphyr setzen Granitgänge auf, ebenso in dem das Nebengestein des Zinnwalder Stockes bildenden Teplitzer Quarzporphyr; 2. der Zinnwalder Granit entwickelt in unmittelbarer Nähe gegen den Teplitzer Quarzporphyr eine überaus charakteristische (z. B. auch bei Geyer vorhandene) grobkrystalline Facies, den sogenannten Stockscheider. 3. Der Granit wird nirgends von Porphyrgängen durchsetzt, bildet 4. an einer Stelle des Gebietes eine im Carbon aufragende kleine Kuppe, während das Carbon frei von Granitgeröllen sich erweist; 5. fehlen Granitfragmente im Porphyr; 6. unterbricht der Schellerhauer Granit, in den Teplitzer Porphyr hineingreifend, die Kontinuität der krystallarmen Randzone dieser breiten Gangmasse. Über die einzelnen Granitvorkommnisse wird folgendes mitgeteilt. Der *Schellerhauer* Granit bildet eine 3 km breite u. 8 km lange Masse, führt neben den üblichen Bestandteilen Topas, sowie Beryll u. neigt sehr zu porphyrischer Ausbildung; er umschliefst in seinen peripherischen Teilen sporadische Zinnerzlagerstätten, welche mit greisenartigen Modifikationen des Granites verknüpft sind (mit Glimmer, Fluorit, Topas u. Arsenkies). Der *Altenberger Granitstock.* Dieser Granit ist gleichfalls ein Albitgranit, führt als ursprünglichen Übergemengteil Topas und geht stellenweise in porphyrischen Mikrogranit über. Er setzt im Granitporphyr, u. zwar im Osten mit steiler, im Norden u. Nordwesten mit stark sich verflachender Grenze auf, wird in den verschiedensten Richtungen von überaus zahlreichen Gangspalten und Klüften durchzogen, beiderseits deren eine Umwandlung des Granites in zinnführendes Zwittergestein stattgefunden hat. Diese Umwandlung besteht in einer Verdrängung des Feldspates durch Topas und grünen fluorhaltigen Eisenglimmer (siehe Analyse), ferner in einer Imprägnation des Gesteines mit Zinnstein und anderen Erzen. Die hier noch auftretenden Mineralien sind: gediegen Wismut, Arsenkies, Kupferkies, Pyrit, Molybdänglanz, selten Zinkblende, Wismutglanz und Fahlerz; Eisenglanz, Magnetit, Malachit, Siderit, Fluorit, Wolfram, Prosopit, Gilbertit, Steinmark, selten: Calcit, Baryt, Gips, Kalkuranit. Die charakteristischen Zwittermineralien bilden auch nesterförmige Anhäufungen und drusige krystallisierte Hohlraumausfüllungen, besonders Quarz, grobblätteriger Glimmer und Topas in Krystallen; die strahligen, Pyknit genannten Aggregate der letzteren, ein Gemenge mit Quarz u. Glimmer, zuweilen Massen von 18 m Länge u. 2 m Dicke. Der Zinnstein ist kaum mit blofsem Auge erkennbar, und da am häufigsten ein Zwitter, wo Hornsteintrümer mit häufen oder Breccienstruktur sich einstellt, dagegen seltener im eisenschüssigen Zwitter. Die Imprägnationsklüfte, von welchen aus sich das Zwittergestein seitlich in den Granit verbreitet, treten auf grofse Erstreckung so massenhaft und dicht geschart nebeneinander auf, dafs der Granit bis auf geringe Reste in seiner ganzen Masse in Zwittergestein umgewandelt erscheint u. in dieser Gestalt den Altenberger Zwitter-

stock bildet; das Zwittergestein ist sonach kein in ursprünglichem Erstarrungszustande vorliegendes Eruptivgestein, sondern ein nachträglich von Spalten aus umgewandelter Teil einer Granitkuppe. Diese Umwandlung und Imprägnation ist erst nach der Festwerdung des Granites erfolgt, jedenfalls aber noch zu einer Zeit, als die tieferen Teile der Granitmasse sich noch in glutigem Zustande befanden u. noch Gase emanierten, durch welche die Umwandlung der oberen Teile der Granitkuppe hervorgebracht wurde. Der *Zinnwalder Granitgreisenstock* tritt mit elliptischen Umrissen als eine 1200 m lange und 300 m breite Masse inmitten des Teplitzer Quarzporphyres zu Tage; letzterer ändert am Kontakt seine Struktur nicht, nimmt aber Topas u. etwas braunen Glimmer auf, ersterer zeigt Neigung zu stockscheiderartiger Ausbildung. Der Granit ist ein Lithionitgranit, fällt allseitig flach unter den Teplitzer Quarzporphyr ein u. wird von einer Reihe dicht auf einander folgender schwebender Gänge (Flötze) durchsetzt, deren nicht selten von den Saalbändern aus symmetrisch angeordnete Ausfüllung hauptsächlich aus Quarz, Lithionglimmer, Zinnerz u. Wolfram besteht. Diese Flötze setzen z. T. in den angrenzenden Teplitzer Porphyr über u. beweisen somit, daſs sie erst nach Erstarrung des Granites ausgefüllte Spalten darstellen. Auſser den schwebenden kommen gleichalterige steilfallende Zinnerzgänge vor. Beiderlei Gänge werden von Greisenzonen begleitet; in diesen stellen sich Hohlräume u. beträchtliche Wertungen ein, welche die Greisenbestandteile prächtig drusig entwickelt zeigen. Als Mineralien der Zinnwalder Gänge und des Greisens wurden beobachtet: Lithionglimmer (Zinnwaldit), Feldspat (selten), Zinnstein, Wolframit, Topas (als Pyknit), schwarzer Turmalin, sämtlich ohne bestimmte Altersfolge; entschieden jünger als genannte Mineralien erwiesen sich: Fluorit, Apatit, Scheelit, Scheelbleierz, Uranglimmer, Zeunerit, Eisenglanz, Siderit (selten) nur lokal auf manchen Flötzen, Bleiglanz, Kupferkies, Kupferfahlerz, Arsenkies, Zinkblende, Zinnkies. — Das Vorkommen von Zinnerzlagerstätten u. die mit deren Bildung im Zusammenhange stehenden Umwandlungserscheinungen u. auf die Granitstöcke nicht selbst beschränkt, sondern machen sich noch in beträchtlicher Entfernung vom Granit im Porphyr oder Gneiſs bemerklich durch gewisse, Kontakthöfen zu vergleichende Imprägnationszonen, die besonders um den Zinnwalder Stock gut entwickelt sind u. darin bestehen, daſs der Porphyr von zahlreichen, äuſserst schmalen Klüftchen aus 1 mm oder einige zentimeterweit hinein, in der Feldspatsubstanz sowohl der Einsprenglinge wie der Grundmasse verzwitterte, unter Bildung von grünlichem Glimmer u. Topas, sowie seltener Beimengung von Zinnstein. Diese Erscheinungen machen sich bis 600 m von der Granitgrenze entfernt geltend. — An neuen Analysen enthält die Arbeit folgende: 1. eine solche des Granitporphyr von Altenberg, von M. Weger; 2. Partialanalyse des Zwitters von Altenberg, 2 a Topas, 2 b grüner Glimmer, 2 c Gesamtzusammensetzung (50,28 Quarz, 12,14 Topas, 36,80 Glimmer, 0,43 Zinnstein.)

	SiO_2	TiO_2	SnO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Li_2O	H_2O	Fl.
1.	67,31	—	—	11,41	6,07	1,32	1,33	1,23	5,24	2,80	Sp.	1,56	—
2 a	32,32	—	—	55,21	—	—	—	—	—	—	—	—	17,49
2 b	43,84	1,33	0,18	21,78	3,86	13,84	0,56	0,24	8,18	2,65		—	2,80
2 c	71,84	0,90	0,65	14,40	7,00		0,63	0,79	2,30	0,67		—	nicht best.

zu 2 b: MnO = 0,78; zu 1: P_2O_5 = 0,30.

Die geologisch viel diskutierte Frage nach den *Beziehungen zwischen Zinnerzlagerstätten* u. *Graniteruptionen* hat durch vorliegende Unterss. eine Beantwortung erfahren, die auf jeden Fall befriedigen muſs. *Eines der wichtigsten Kapitel der chemischen Geologie ist hiermit zu einem gewissen Abschlusse gebracht.* Die Thatsache, daſs die Granite von Sektion Zinnwald-Altenberg als ursprüngliche Bestand-

teile fluor-, chlor- und zinnhaltige Mineralien (Topas, dunklen Glimmer, Zinnstein) führen, weist zunächst darauf hin, dafs im Granitmagma flüchtige Fluor- u. Chlorverbb. vorhanden gewesen sein müssen. Diese traten, soweit sie nicht gebunden wurden, nun auf Spalten des bereits verfertigten Granites u. seines Nebengesteines empor u. zersetzten denselben unter Ausscheidung von Neubildungen (Greisenbildung, Topasierung), wie etwa die Fumarolen der Jetztzeit das angrenzende vulkanische Gestein. Die Zinnerzlagerstätten sind sonach nicht primäre Erstarrungsmodifikationen des Granitmagmas, sondern sekundäre, allerdings wesentlich unter Mitwirkung von vulkanischen Gasen u. überhitzten Wasserdämpfen zu stande gekommene Bildungen, bei welchen der bereits feste Granit u. sein Nebengestein in Mitleidenschaft gezogen wurden. (ESa. 1890. 1—108. [Geol. Landesunters. unter d. Leitung v. H. Credner].) Sauer.

Georg Geyer, *Bericht über die geologischen Aufnahmen im Gebiete des Spezialkartenblattes Murau* (Steiermark). Für dieses der Tauernkette u. dem oberen Flufsgebiete der Mur angehörige Gebirge liefs sich nach dem Vf. folgende Gliederung feststellen: A. *Krystalline Schiefergesteine der Tauernkette;* 1. Gneifsserie mit a. Hornblendegneifs; b. schieferigen oder porphyrischen Gneifsen mit Glimmerschieferlagen. — 2. Glimmerschieferserie mit a. grobschuppigen, quarz- u. erzreichen Glimmerschiefern und Einlagerungen von Pegmatit, Kalk u. Amphibolit; mit b. hellgrauen, feinschuppigen Granatglimmerschiefern. B. *Halbkrystalline Gesteine der Murauer Mulde 3.* Kalkphyllitgruppe mit a. grünen Hornblendeschiefern; b. Kalkglimmerschiefern u. Einlagerungen von körnigem Kalk u. graphitischen Schiefern; — 4. Kalkthonphyllitgruppe mit a. schweren, schwarzen kohligen Schiefern; b. metallisch glänzenden Phylliten; c. Grünschiefern u. Einlagerungen violetter Thonschiefer. (VWi. 1891. 108—20. [2/3.*].) Sauer.

R. Zaloziecki, *Bildung von Erdöl und Erdwachs* (Fortsetzung von **91**. I. 991). Für die Bildung, bez. die Ansammlung von Erdöl u. Erdwachs auf ihren natürlichen Lagerstätten liegen zwei Möglichkeiten vor. Einmal trockene Dest. und örtlich getrennte Kondensation der flüchtigen Zersetzungsprodukte, dann eine Zersetzung mit Häufung der Produkte an Ort u. Stelle. Vf. entscheidet sich für die zweite Annahme, wonach die tierischen Fette oder eigentlich Fettsäuren auf ihrer Ablagerungsstätte allmählich abgebaut u. zers. wurden, unter Abspaltung von CO_2, in komplizierte feste oder flüssige KW-stoffe, die nachträglich zum Teil in niedere KW-stoffe verwandelt wurden. Das Erdwachs ist dabei als Zwischenprod. aufzufassen, womit Vf. den sonst üblichen Ansichten entgegentritt, nach welchen das Erdwachs umgekehrt das Kondensationsprod. des Erdöles wäre. Nicht das Erdwachs ist aus Erdöl entstanden, sondern Erdöl aus Erdwachs, welches als erstes fafsbares charakteristisches Zersetzungsstadium der tierischen Fette anzusprechen ist. Für diese Chronologie, für welche sich übrigens bereits früher F. Kreutz ausgesprochen, spricht auch die Thatsache, dafs Erdöl mannichfaltiger u. komplizierter zusammengesetzt ist als Erdwachs, welches eine gewisse Einheitlichkeit in der Zus. zeigt. Das gilt besonders für die helleren Wachssorten. Die dunkleren bis schwarzen Sorten verdanken ihr Aussehen u. ihre sonstigen Eigenschaften oxydierenden Einwirkung. Das Vorkommen der letzteren steht immer in Zusammenhang mit der Durchlässigkeit der überlagernden Deckschichten, während die helleren Sorten sich unter günstigeren Abschlufsbedingungen fanden, wie daraus gefolgert werden kann, dafs beim Aufschliefsen von Lagern von reinem Ozokerit sich Gase mit starkem Drucke zeigen, welche bisweilen Wachs in den Schächten bis zu Tage treiben. Aufser den gesättigten KW-stoffen sind bis jetzt im Erdwachs keine anderen Körpergruppen nachgewiesen worden, während selbst die reinsten Erdöle deren mehrere enthalten, u. doch wäre nach der verbreiteten Ansicht über die Entstehung von Erdwachs u. Erdöl eher das

Gegenteil anzunehmen, denn ein primäres Produkt wird naturgemäfs einfacher zusammengesetzt sein als ein sekundäres.

Aufser gesättigten und ungesättigten KW-stoffen der fetten Reihe finden sich in den Erdölen aromatische KW-stoffe und unter diesen auch hydrogenisierte oder Naphtene. Ohne Zweifel ist die Ggw. aromatischer KW-stoffe sekundären Vorgängen zuzuschreiben u. wahrscheinlich durch die Kondensation ungesättigter KW-stoffe, der Acetylene, deren Entstehung bei der ursprünglichen Spaltung der Fette wahrscheinlich ist, zu erklären. Man mufs freilich pyrogene Prozesse, welche diese Rkk. gewöhnlich bedingen, ausschliefsen, dagegen im Auge behalten, dafs man bei niederer Temperatur in einem hohen Drucke u. einer unermefslich langen Zeit vollständigen Ersatz finden kann. Wie die reinen Benzolkohlenwasserstoffe aus Acetylenen, so können die hydrogenisierten aromatischen KW-stoffe aus Äthylenen entstanden sein. Eine Bekräftigung findet diese Ansicht dadurch, dafs man im Erdöle die Äthylene bis auf geringe Spuren vermifst, obwohl sie das zweite Hauptspaltungsprodukt der Fette sind, u. dafs an ihrer Stelle eine neue Körperklasse auftritt, deren Entstehung sonst völlig rätselhaft wäre. (D. **280.** 133—36. 8/5.) SACHSSE.

H. Höfer, *Zur Entstehung des Erdöles.* Vf. stellt die Resultate der Unterss. über die Zus. des Erdöles der letzten Jahre zusammen, weist besonders darauf hin, dafs der ihm früher von Seiten der Chemiker u. Geologen erhobene Einwand, (Abwesenheit des Stickstoffes) nicht mehr gegen seine Auffassung von der tierischen Abstammung des Erdöles angeführt werden könne, da neuere Analysen in vielen Erdölen Stickstoffgehalt nachgewiesen haben, der nicht als Luftbeimengung zusammen mit Sauerstoff gedeutet werden könne, u. beruft sich auf das ENGLER'sche Experiment, durch welches thatsächlich aus Thran u. anderen tierischen Fetten durch Dest. unter Druck ein dem Erdöl ganz ähnliches Prod. erzeugt sei. (Ö. **39.** 145—48. [4/4.]) SAUER.

A. F. Reibenschuh, *Chemische Untersuchungen neuer Mineralquellen Steiermarks. — Die Rosaliaquelle zu Kostreinitz.* Die an den südlichen Ausläufern des Wotschberges entspringende Quelle hat eine Temp. von 11,4° (? Celsius), eine D. von 1,00529 u. folgende Zus. in 10000 Gewichtsteilen:

Summe der festen Bestandteile	43,84079
Kaliumsulfat	0,01809
Natriumcarbonat	39,39873
Chlorkalium	0,55048
Chlornatrium	1,96799
Calciumcarbonat	0,85541
Magnesiumcarbonat	0,89464
Eisencarbonat	0,05875
Kieselsäure	0,09670
Halbgebundene Kohlensäure	17,20678
Freie Kohlensäure	9,25390
Spuren von P_2O_5, Al_2O_3, J, Li, Sr.	

(Mitteil. naturw. Ver. Steiermark. 1891. 369—78; VWi. 1891. 149—50. [24/3.*] Ref. FOULLON.) SAUER.

Analytische Chemie.

G. H. Bailey u. **J. C. Cain**, *Eine einfache und schnelle Methode der Gewichtsanalyse.* Die Menge eines Nd. kann man unter Ersparung des Abfiltrierens, Auswaschens etc. von dem ein- für allemal bestimmten D. des Nd., dem D. der überstehenden Fl. u. dem D. der Fl. samt Nd. ausgehend, durch Berechnung nach einer

einfachen Formel ermitteln. Man bringt nach der Ausfällung eines zu bestimmenden Körpers, z. B. des Chlors durch Silbernitrat, den Gesamtniederschlag u. einen Teil der Fl. in ein Fläschchen von 100 ccm Inhalt, füllt bis zur Marke auf u. wägt; das Gewicht sei nach Abzug des Gewichtes des leeren Fläschchens w'. In ein anderes Fläschchen bringt man 100 ccm der klaren Fl., aus welcher der Nd. ausgefallen ist, füllt wieder genau zur Marke auf, wägt u. bezeichnet das Gewicht der Fl. mit w. Mit V bezeichnet man den Rauminhalt jedes der beiden gleichen Fläschchen, in unserem Falle also 100 ccm, u. mit s D. des Nd.; dann ist das Gewicht W. des Nd.:

$$W = \frac{(w'-w)\,Vs}{Vs-w}.$$

Zur Ausführung der Wägungen bedient sich der Vf. des Kölbchens Fig. 1, in welchem der Hals wie bei den üblichen Pyknometern abnehmbar, gut eingeschliffen, eng u. mit einer Skala versehen ist. Diese Skala benutzt man, um der Mühe enthoben zu sein, die Fll. immer auf eine Normaltemperatur zu bringen. Zeigt die Marke 6 z. B. 100 ccm bei 4° an, so wird man, wenn die Temperatur der Fll. etwa 10° ist, bis zu einer anderen, leicht zu bestimmenden höher gelegenen Marke auffüllen müssen, damit das abgemessene Volum dem Volum von 100 ccm bei 4° entspricht. Zum Einfüllen der Fl. u. des Nd. in das Kölbchen dient der trichterförmige Aufsatz *C*, Fig. 2. Zum Abreiben von Teilen des Nd., die am Glasstabe oder der Wand des Becherglases, in dem die Fällung vorgenommen wurde, festhaften, benutzt man einen Teil der klaren Fl. Der Vf. hat D_4^4. folgender Ndd. ermittelt:

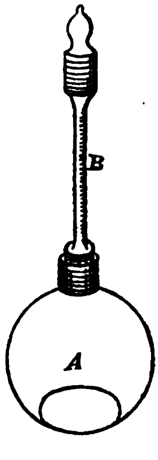


Fig. 1.

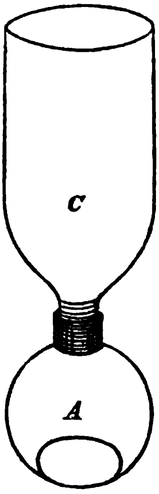


Fig. 2.

Silberchlorid, heiß gefällt	5,298
„ kalt „	5,287
Kupferoxyd, heiß „	6,514
Eisenoxydhydrat, heiß gef.	2,583
Bariumsulfat, heiß gef.	4,651
„ kalt „	4,612.

In vier Bestimmungen des durch $AgNO_3$ aus einer Kochsalzlsg. ausgefällten AgCl, die nach dieser Methode vorgenommen wurden, wurden erhalten 2,422, 2,426, 2,420 u. 2,424 g statt der gewichtsanalytisch erhaltenen 2,422 g AgCl. Die Methode ist also nicht so genau, wie die gewöhnliche gewichtsanalytische, aber sehr viel schneller auszuführen. Nur mit Vorsicht ist sie anwendbar, wo der Nd. mit l. Bestandteilen der Fl. unl. Doppelsalze zu bilden geneigt ist, wie z. B. bei Ausfällung von $BaSO_4$ aus einer viel Alkalisalze enthaltenden Lsg. Das Gewicht des Nd. muß, damit das Ergebnis nicht zu stark durch die Versuchsfehler beeinträchtigt wird, 2 bis 3 g betragen. Wo der Nd. nicht ohne Verluste ausgewaschen werden kann, wie bei den Fluoriden, Boraten, Phosphaten u. einigen Sulfiden ist die Methode auch

vom Standpunkte der Genauigkeit der gewichtsanalytischen vorzuziehen. (JSI. **10.** 329—30. Manchester-Section [3/4.*].) Bodländer.

H. Pellet, *Durchflufsröhre für ununterbrochene Polarisation.* Um eine grofse Zahl von Polarisationen schnell hinter einander machen zu können, verwendet der Vf. ein Polarisationsrohr in welchem eine zu untersuchende Fl. leicht durch die nächstfolgende verdrängt werden kann. Das Rohr hat einen Verschlufs mit innerer Schraube und einem Ansatzrohr an jedem Ende. Das eine dieser Ansatzrohre, das Trichter- oder Füllrohr, steht senkrecht auf dem Beobachtungsrohr und in direkter u. genauer Verbindung mit demselben dicht an der verschliefsenden Glasplatte. Das andere Ansatzrohr an dem entgegengesetzten Ende des Beobachtungsrohres bildet mit diesem einen kleinen Winkel u. endigt mit einem Gummischlauch u. darin befestigter Abflufsröhre. Nachdem die Röhre gefüllt u. die Polarisation abgelesen ist, wird durch das Trichterrohr neue Lsg. nachgefüllt, welche die erste vor sich her treibt und die Beobachtung der Drehung erst gestattet, wenn die Schlieren, die anfänglich aus der Mischung beider Fll. sich bildeten, verschwunden sind, wenn also die erste Fl. ganz verdrängt ist. (Bull. assoc. chim. **8.** Nr. 9; ZRüb. **424.** 338—40.) Bodländer.

Edgar F. Smith u. Henry F. Keller, *Anwendung der elektrolytischen Methode auf Palladium.* Aus einer Lsg. des Doppelcyanids des Palladiums in Cyankalilsg. im Überschusse scheidet sich Pd erst aus, wenn alles KCN zerstört ist, und dieses Verhalten kann zur Trennung des Pd von vielen Metallen benutzt werden. — Aus einer Lösung des Palladiumchlorürs in Gegenwart von Rhodankalium scheidet sich das Palladium an der Kathode schwammig ab. — Wird Palladammoniumchlorid, $Pd(NH_3)_2Cl_2$, in gerade zur Lsg. genügender Menge NH_3-Fl. gelöst, so scheidet sich etwas Pd am positiven Pole als Oxyd ab, am negativen Pole metallisch, aber nicht vollständig. Wurde aber NH_3 im Überschufs angewandt, so unterblieb die Ausscheidung am positiven Pole, u. die am negativen Pole war vollkommen. Das ausgeschiedene Metall löste sich nur schwierig in HNO_3, und es erwies sich als zweckmäfsig, die als Kathode dienende Platinschale zu versilbern, weil dann sich das Pd leichter entfernen liefs, und auch die Elektrolyse schneller beendet war. Die Stromstärke betrug 0,9—1 ccm Knallgas in der Minute; das ausgeschiedene Metall mufs vor dem Wägen auf 110—115° erwärmt werden, um absorbierten Wasserstoff zu entfernen. In vier Verss. wurden statt des berechneten Pd-Gehaltes von 0,2228 g gefunden 0,2225, 0,2225, 0,2230 u. 0,2232 g, in zwei Versuchen statt 0,4456 g, 0,4455 und 0,4462 g. (Proc. of the Chem. Sect. of the Franklin Inst. **2**; ChN. **63.** 253—54.) Bodländer.

L. L. de Koninck und Ed. Niboul, *Quantitative Bestimmung der löslichen Chloride, Bromide und Jodide.* Das Verfahren beruht auf der Umsetzung neutraler Chloride mit Ag_2CrO_4 nach den Gleichungen:

$$\text{I. } 2MCl + Ag_2CrO_4 = 2AgCl + M_2CrO_4;$$
$$\text{II. } MCl + XAg_2CrO_4 = 2AgCl + (x-1)Ag_2CrO_4 + M_2CrO_4$$

u. erinnert an die Methode von Quantin, welche die Umsetzung durch $BaCrO_4$ bewirkt. Man wendet das Chromat im Überschufs an, filtriert vom nicht umgesetzten Chromat u. Ag-Haloid ab u. bestimmt im Filtrat die Menge der l. gewordenen CrO_3 titrimetrisch. Die Methode giebt richtige Resultate bei Anwendung von reinem Ag_2CrO_4 und einer Metalllösung, welche kein unlösliches Chromat bildet, wie Pb oder Ba.

1. *Darstellung von Ag_2CrO_4.* Man wägt $AgNO_3$ u. K_2CrO_4 im Molekularverhältnis: $2AgNO_3 : K_2CrO_4 = 339,1 : 194,35$ ab, d. h. 7 Tle. $AgNO_3$ auf 4 Tle. K_2CrO_4. Man l. jedes für sich u. giefst beide Lsgg. zusammen; das gefällte Ag_2CrO_4 wird

durch Dekantation gewaschen u. unter W. im Dunkeln aufbewahrt. — Ag_2CrO_4 ist l. in 26378 Tln. k. W.; bei 70° ist die Löslichkeit nahe an dreimal stärker als bei gewöhnlicher Temperatur. In sehr konz. K_2CrO_4-Lsgg. ist es etwas l., in sehr verd. Lsgg. giebt Ag_2CrO_4-Lsg. dagegen eine Trübung. 1 Tl. Ag_2CrO_4 l. sich in 725 Tln. 0,56%ig. HNO_3 u. in 2222 Tln. 0,056%ig. HNO_3. K_2CrO_4 u. Na-Acetat fällen Ag_2CrO_4 in HNO_3-Lsg. unvollständig, K_2CrO_4 fällt Ag_2CrO_4 dagegen vollständig aus Nitratlösungen.

Das Gleichgewicht zwischen K_2CrO_4 u. $AgNO_3$ stellt sich ungefähr der folgenden Formel entsprechend her:

$$3K_2CrO_4 + 6AgNO_3 = 2K_2CrO_4 + Ag_2CrO_4 + 2KNO_3 + 4AgNO_3,$$

welche erklärt, warum man bei dem MOHR'schen Verfahren verhältnismäßig viel Indikatorlsg. braucht.

2. *Cl-Bestimmung.* Man behandelt Chloridlösung mit Ag_2CrO_4 im Übermaße, filtriert u. bestimmt in dem Filtrate das gebildete l. Chromat jodometrisch. Man führt die Rk. im Meßkolben aus u. titriert nur einen aliquoten Teil der filtrierten oder durch Absetzen völlig geklärten Fl. Die Bestimmung des lösl. Chromates geschieht nach Zusatz von KJ u. verd. H_2SO_4 durch Titrieren des ausgeschiedenen J mittels $Na_2S_2O_3$. — Zu beachten ist, daß das Ag_2CrO_4 absolut rein sei u. im Dunkeln aufbewahrt werde, daß ferner die Lsg. völlig neutral sei (eventuell durch $CaCO_3$ oder sehr verd. HNO_3 neutralisiert) u. daß endlich die Titration des Chromates vorsichtig geschehe u. nicht zu viel Alkalisulfate gegenwärtig seien. — Eventuell kann das l. Chromat *kolorimetrisch* bestimmt werden.

3. *Br und J-Bestimmung.* Geschieht genau so wie die des Cl. AgBr u. AgJ gehen leicht mit durchs Filter, was die Titration jedoch stört. — Vff. empfehlen das zuverlässige Resultate liefernde Verfahren für die genaue Bestimmung geringerer Mengen von Halogenen, wie z. B. von Cl im Trinkwasser. (ZAng. 1891. 295—98. [Jan.] Lüttich. Lab. d. analyt. Chem. Univ.) HEFELMANN.

M. Mac Gowan, *Die Bestimmung der Nitrate.* Das Nitrat wird mit einem Überschuß vom HCl in einem Apparat erhitzt, aus welchem die Luft durch CO_2 verdrängt ist, u. die gasigen Prodd. werden in Jodkaliumlsg. geleitet. Bei der Einw. von HCl auf NO_3 findet die Rk. statt:

$$HNO_3 + 3HCl = NOCl + Cl_2 + 2H_2O.$$

Das gesamte Chlor in den Zersetzungsgasen, also drei Atome, macht die äquivalente Menge Jod frei, und Stickoxyd entweicht. (LChS. [7/5.*]; ChN. **63**. 745.) BODLÄNDER.

Leclerc, *Bestimmung von Kieselsäure bei Gegenwart von Eisen.* Große Mengen von Eisen sind bei der Bestimmung der Kieselsäure hinderlich, weil diese beim Eindampfen zur Trockne Eisenchlorid zersetzt. Man kann diese Zersetzung verhindern, indem man durch Zusatz von Chlorkalium das bekannte Doppelsalz zwischen diesem u. Eisenchlorid bildet. Zur Bestimmung der SiO_2 im Gußeisen verfährt man folgendermaßen. 1 g des Metalls wird in einem Gemische von 20 ccm Salpetersäure u. 10 ccm HCl aufgelöst. Man treibt dann die Salpetersäure durch Kochen unter zweimal wiederholtem Zusatz von 30 ccm HCl aus, setzt 3 g Salmiak zu, dampft zur Sirupskonsistenz ein u. erhitzt, bis die letzten Spuren von Salpetersäure entwichen sind. Den Rückstand nimmt man mit HCl auf, setzt 3 g Chlorkalium u. hinreichend W. hinzu und dampft zur Trockne ein. (Cr. **112**. 1132—33. [19/4.*].) SACHSSE.

H. H. B. Shepherd, *Über die Glaser'sche oder Alkoholmethode zur Bestimmung des Eisenoxyds und der Thonerde in Phosphaten.* Der Vf. empfiehlt die folgende Ausführungsart der GLASER'schen Methode (**90**. I. 296), welche alle, namentlich von

den englischen Düngerfabrikantenvereinen erhobenen Einwendungen berücksichtigt. $2^1/_2$ g des Phosphats werden in 10 ccm HCl gelöst, zur Trockene eingedampft, der Rückstand wird mit HCl aufgenommen, gekocht, mit möglichst wenig W. in einen 250 ccm-Kolben gebracht u. darin mit 10 ccm konz. H_2SO_4 versetzt. Man schüttelt 5 Minuten, füllt dann den Kolben mit $95^0/_0$igem A. auf, mischt, kühlt, füllt zur Ausgleichung der Kontraktion mit mehr A. vollkommen auf, läfst eine Stunde stehen, filtriert 200 ccm (entsprechend 2 g Phosphat) ab, dampft diese ein, wäscht mit 50—100 ccm W. in ein Becherglas, kocht kurze Zeit mit Brom oder einem anderen Oxydationsmittel, fügt NH_3 im Überschufs zu, kocht wieder $^1/_2$ Stunde, kühlt, filtriert nach nochmaligem kleinem NH_3-Zusatz, wäscht mit h. Salmiaklsg., glüht u. wägt. Das Waschen mit Salmiaklsg. verhindert, dafs etwas von dem Nd. durch das Filter geht. Im ausgewogenen Nd. bestimmt man die P_2O_5 u. erhält aus der Differenz das Gewicht von $Fe_2O_3 + Al_2O_3$. — Teschemacher u. Smith fügen der Mitteilung noch hinzu, dafs, wenn das Phosphat Magnesia enthält, dieses zum Teil in den Nd. von P_2O_5, Fe_2O_3 u. Al_2O_3 übergeht u. daraus durch Auskochen mit W. und etwas Ammonnitrat entfernt werden mufs. (ChN. **63**. 251.) Bodländer.

Claudio Fermi, *Die Leimgelatine als Reagens zum Nachweis tryptischer Enzyme.* Zum Nachweis proteolytischer Enzyme hat man bis jetzt nur das Fibrin in Anwendung gebracht; jedoch läfst dieses Reagens an Empfindlichkeit viel zu wünschen übrig. Viel empfindlicher ist die Gelatine. Man füllt 5—10 ccm verflüssigte Gelatine in ein Reagensglas, läfst erstarren u. giefst die auf Ggw. eines Fermentes zu prüfende Fl. hinzu. Wenn ein solches vorhanden ist, so wird die Gelatine in regelmäfsiger mefsbarer Schicht gel. Ist nach 5—6 Tagen keine Spur von Lösung der Gelatine eingetreten, so kann man das Vorhandensein von Fermenten ausschliefsen. Die Gelatine bereitet man aus 5—10 g reiner Gelatine und 93 g wss. Thymol- oder Carbolsäurelsg., welche man zusammen kocht; der auf das Ferment zu prüfenden Fl. setzt man ebenfalls Thymol oder Carbolsäure zu. Man verwendet entweder graduierte Reagiergläser oder markiert den oberen Rand der Gelatine, um die Verflüssigung verfolgen zu können. Alkalien u. Säuren, sowie Stoffe, die die Gelatine unl. machen, müssen vermieden werden. Vf. teilt die Resultate einiger Verss., die mittels dieser Methode angestellt wurden, mit; so ist es ihm gelungen, eine Reihe von proteolytischen Enzymen bei den Mikroorganismen nachzuweisen und deren Eigenschaften genauer zu studieren (**89**. I. 537), die tierischen u. pflanzlichen Gewebe auf Enzyme hin zu untersuchen u. auch quant. die Wirksamkeit der Fermente zu bestimmen. (AH. **12**. 240—60. München. Hyg. Inst.) Proskauer.

G. de Negri u. **G. Fabris**, *Reaktionen des Olivenöls.* Vff. veröffentlichen eine sehr ausführliche Monographie über diesen Gegenstand, über welche wir uns eben ihres Umfanges wegen stellenweise sehr kurz fassen müssen. Vff. bringen zunächst eine Übersicht der italienischen Varietäten von Oliven, die Darst. des Öles u. dessen Eigenschaften. Die Unters. der Rkk. giebt zu folgenden Bemerkungen Anlafs. Der Grad der Reife der Oliven hat einen kleinen Einflufs auf die Jodzahl des Öles, in dem Sinne, dafs bei reiferen Oliven diese Zahl etwas höher ist. Das Alter des Öles hat den umgekehrten Einflufs, namentlich wenn das Öl etwas ranzig geworden ist infolge mangelhafter Aufbewahrung in schlecht geschlossenen Gefäfsen. Die Art der Fabrikation oder die Qualität des Öles hat ebenfalls auf die Jodzahl Einflufs. Dagegen modifiziert die Lokalität, wo die Olive gewachsen ist, die Qualität des Prod. nicht merkbar, denn man erhält bei Oliven derselben Varietät, die in verschiedenen Gegenden kultiviert wurden, dieselbe Zahl. Dagegen schwankt die letztere entschieden nach der Varietät. Sie kann bis 88 steigen, ohne dafs dies ein Zeichen für fremde Verunreinigungen wäre, u. man mufs in diesem Falle behufs Entscheidung zu anderen Rkk. seine Zuflucht nehmen. Das D. der geprüften Öle war konstant

u. schwankte nur zwischen 0,916 u. 0,918 bei 15°, indessen hat diese Eigenschaft keinen diagnostischen Wert, da die meisten Öle nur sehr geringe Unterschiede in dieser Beziehung zeigen. Der F. der freien fetten Säuren aus Olivenöl lag zwischen 24 u. 27° u. der Erstarrungspunkt zwischen 22 u. 17°. Diese Zahlen gelten für Olivenöl, das durch Auspressen der Oliven gewonnen war. Die Fettsäuren des durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff oder Ä. gewonnenen Öles schmelzen etwas höher, 25—29°, u. erstarren bei 22°. Die Verseifungszahl (KOH in Milligramm, die notwendig sind, um 1 g Öl zu verseifen) schwankt bei den verschiedenen geprüften Ölen nur zwischen 185 u. 196, und lag bei den meisten um 190. Die Erwärmung, welche eintritt, wenn man Olivenöl mit konz. Schwefelsäure mischt (nach einem von F. Jean herrührenden Verfahren bestimmt) ist für verschiedene Öle nahezu konstant und ungefähr 35°, nur bei wenigen Ölen 32° und bei ebenfalls wenigen Ölen 37°. Andere Öle, namentlich trocknende Öle, entwickeln viel stärkere Wärme.

Das Olivenöl nimmt im allgemeinen mit den verschiedenen Reagenzien keine besondere Färbung an, sondern behält seine natürliche Färbung oder bleicht etwas, nur in besonderen Fällen tritt mehr oder weniger intensive grünliche Färbung auf. Das reine Olivenöl giebt also keine spezifische chromatische Rk., während fremde Öle sich fast alle in besonderer Weise färben. So verhielten sich indes nicht alle Olivenöle, obwohl sie unverfälscht waren. Die mit Schwefelkohlenstoff u. Ä. ausgezogenen Öle geben Rkk. fast wie die Samenöle, namentlich gilt dies für Öle aus unreifen Oliven, welche an sich schon ziemlich gefärbt sind, und für Öle, welche nicht hinreichend gereinigt sind. Die mit Schwefelkohlenstoff ausgezogenen Öle erkennt man leicht an ihrer Farbe u. an ihrem Geruche, indes kann man verschiedene Mittel anwenden, um sie von diesen unangenehmen Eigenschaften zu befreien, ohne den physikalischen oder chemischen Charakter des Öles zu verändern. (Sep. vom Vf. 1891. 1—43. Rom.) Sachsse.

Alfred H. Allen u. **William Chattaway**, *Prüfung alkoholischer Flüssigkeiten auf sekundäre Bestandteile.* In England stellt man Sprit aus einer Mischung von gemalztem u. ungemalztem Korn, Mais u. Reis, in einigen Fällen unter Zusatz von Zucker und Melassen dar und setzt nur soviel Malz zu, als zur Verzuckerung der Stärke gerade nötig ist. Kartoffeln, weiſse Rüben, Runkelrüben oder ähnliche Wurzeln werden zur Spritfabrikation nicht verwendet. — Zur *Entwässerung* alkoh. Fll. bedienen sich Vff. des CaO, welcher vollständiger wirkt als K_2CO_3 u. dem BaO vorzuziehen ist, das meist etwas BaO_2 enthält. — Zur *titrimetrischen Bestimmung der Alkohole* nach Hehner mittels $K_2Cr_2O_7$ u. H_2SO_4 (Anl. **12**. 25) dest. man die alkoh. Fl., bestimmt genau die D. des Destillates u. verd. eine gewogene Menge des letzteren mit einer gewogenen Menge W. so weit, daſs 50 ccm der verd. Fl. ca. 0,2 g absol. A. enthalten. Nun giebt man 2,4 g reines $K_2Cr_2O_7$ in eine verschlossene Flasche, setzt 10 ccm verd. H_2SO_4 (= 3 g H_2SO_4) zu und läſst aus einer Pipette 50 ccm der verd. alkoh. Fl. einflieſsen, worauf man das Gefäſs sicher verschlieſst u. 4 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach dem Abkühlen setzt man von einer $\frac{N}{5}$ $[Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 + 6H_2O]$-Lsg. eine dem angewendeten $K_2Cr_2O_7$ genau entsprechend gewogene Menge zu, fügt überschüssige verd. H_2SO_4 hinzu und titriert das Übermaſs an $FeSO_4$ mit $\frac{N}{5}$ $K_2Cr_2O_7$-Lsg. (9,837 g im Liter) zurück. 1 ccm $\frac{N}{5}$ $K_2Cr_2O_7$ entspricht 0,0023 g C_2H_5OH. Statt 100 C_2H_5OH wurden 100,1—100,3% gefunden. Da 100 Methylalkohol 922,4 $K_2Cr_2O_7$, 100 Äthylalkohol 427,8, 100 Propylalkohol 328 $K_2Cr_2O_7$ zur Oxydation benötigen, so gestatten die Bestimmungen von D. des Destillates u. des $K_2Cr_2O_7$-Verbrauches einen Schluſs auf die Reinheit des Alkohols. — Amylalkohol, welcher Spuren Butylalkohol enthielt, ergab für 100 bei der Oxydation mit $K_2Cr_2O_7$ 101,08, bezw. 101,35%.

Bestimmung des Fuselöls. Vff. haben unter Beibehaltung des Prinzips des L. MARQUARDT'schen Verfahrens (B. 15. 1661) letzteres dadurch verbessert, daſs sie an Stelle des Chlf. CCl_4 verwenden, welches Arbeiten bei gewöhnlichem Druck am Rückfluſskühler gestattet. Ausführung: Man versetzt 100 ccm Sprit mit 20 ccm $\frac{N}{10}$ NaOH-Lsg. u. kocht das Gemisch 1 Stde. am Rückfluſskühler. Darauf dest. man zunächst 90 ccm der Fl., läſst erkalten, giebt darauf 30 ccm W. in den Dest.-Kolben und destilliert darauf 20 ccm über. Man kühlt den Kolben ab, spült in denselben 10 g Na_2SO_4 mit 20 ccm W. in den Kolben und dest. nochmals 20 ccm über. Das Dest. bringt man dadurch auf 130 ccm und hat auf diese Weise allen Amylalkohol verflüchtigt. Das gut durchgemischte Dest. verd. man nunmehr mit konz. NaCl-Lsg. so weit, daſs D. der Fl. 1,10 beträgt, u. schüttelt die Fl. viermal mit CCl_4 aus, nach einander mit 40, 30, 20 u. 10 ccm. CCl_4 enthält nun allen Amylalkohol und etwas Äthylalkohol, welch letzteren man durch Ausschütteln erst mit 50 ccm konz. NaCl-, darauf mit 50 ccm konz. Na_2SO_4-Lsg. entfernt. Im Scheidetrichter trennt man beide Schichten u. filtriert das CCl_4-Extrakt. Die Oxydation mittels 5 g $K_2Cr_2O_7$, 2 g konz. H_2SO_4 u. 10 g W. geschieht entweder in geschlossenem Gefäſs im Wasserofen unter öfterem Umschütteln während 4 Stdn. oder am Rückfluſskühler auf dem Wasserbade während 8 Stdn. — Nach der Oxydation verd. man mit 30 ccm W. und dest. den Kolbeninhalt bis auf 20 ccm ab; darauf setzt man zu letzterem noch 80 ccm W. u. dest. bis auf 5 ccm ab. Das Dest. enthält nun alle Valeriansäure, teils im wss. Dest., teils in CCl_4 gel. Man titriert nun das gesamte Dest. mit $\frac{N}{10}$ $Ba(OH)_2$-Lösg. u. Methylorange und schüttelt nach jedem Zusatz tüchtig durch. 2 ccm, meistens weniger, genügen zur Neutralisation der Mineralsäure aus dem CCl_4. Nun fügt man Phenolphtaleïn zur Fl. u. filtriert mit $\frac{N}{10}$ $Ba(OH)_2$-Lsg. bis zur Neutralisation der Valeriansäure weiter. 1 ccm entspricht 0,0102 g Valeriansäure oder 0,0088 g Amylalkohol. — Zur Kontrolle kann man das gebildete valeriansaure Ba wägen. Man trennt zu diesem Zwecke die neutrale wss. Lsg. vom CCl_4, verdampft zur Trockne u. wägt das bei 130° getrocknete Ba-Salz. Etwaige Mengen $BaCl_2$ sind aus der Titration mit Methylorange zu berechnen und abzuziehen. Das Äquivalent der organ. Säure berechnet sich wie folgt:

$$\frac{\text{korrigiertes Gewicht Ba-Salz in mg}}{\text{ccm } {}^1/_1 \text{ N } Ba(OH)_2\text{-Lsg.}} - 67{,}5 = \text{Äq. d. org. Säure.}$$

Kautelen: CCl_4 muſs vorher mit CrO_3-Gemisch gereinigt, über $BaCO_3$ dest. und frei von CCl_3H sein. Alle Korke der Dest. des Sprits müssen von denen bei der Dest. des Oxydationsprodukts getrennt gehalten u. mit Zinnfolie umwickelt werden. In die Dest.-Kolben giebt man stets kleine, vorher mit CrO_3-Gemisch gereinigte Bimssteinstücke. Die NaCl-Lsg. bereitet man aus reinem Tafelsalz, macht die Lsg. mit H_2SO_4 deutlich sauer und filtriert dieselbe. — Als Amylalkohol berechnet man nach obigem Verfahren alle durch CCl_4 extrahierbaren Alkohole, was jedoch zu sehr geringen Fehlern führt. Da auch Äther u. Furfurol von CCl_4 aufgenommen werden und 2 Äq. Essigsäure bei der Oxydation liefern, so muſs man deren Gehalt bestimmen.

Bestimmung von Äthern, Aldehyd und Furfurol. Man dest. 200 ccm Sprit bis auf 20 ccm ab, fügt 50 ccm W. zu u. dest. bis auf 10 ccm ab, mischt die Destillate u. teilt dieselben in zwei gleiche Tle., A u. B. A titriert man mit $\frac{N}{10}$ NaOH und Phenolphtaleïn und berechnet die freie Säure auf Essigsäure. Die neutrale Fl. ver-

setzt man mit 20 ccm $\frac{N}{10}$ NaOH, kocht zur Verseifung der Ester am Rückflußkühler u. titriert den NaOH-Überschuß mit $\frac{N}{10}$-Säure zurück. B vers. man nach MOHLER mit 1 ccm $C_6H_5NH_2$ u. 1 ccm H_3PO_4 (D. 1,442) u. kocht wenigstens 2 Stunden am Rückflußkühler, dest. das Gemisch dann bis auf ein geringes Vol. ab u. neutralisiert das Destillat. Darauf behandelt man das Dest. mit 20 ccm $\frac{N}{10}$ NaOH, wie oben bei A. Jeder zur Verseifung verbrauchte ccm $\frac{N}{10}$ NaOH entspricht 0,0088 g Äthylacetat. — Die Differenz der bei der Verseifung von A und B verbrauchten Mengen $\frac{N}{10}$-Alkali ist durch Furfurol, Aldehyd etc. verbraucht worden. Bei Ggw. von nur Furfurol entspricht 1 ccm $\frac{N}{10}$-Alkali 0,0192 g Furfurol. — Über den qualitativen Nachweis von Furfurol, Aldehyd, Acetal etc. führen Vff. nichts neues an. (Anl. **16.** 102—15. [6/5.*] London.) HEFELMANN.

E. Luther, *Untersuchung des Harns auf Zucker.* Vf. benutzt die von MOLISCH angegebene u. von v. UDRANZKY wesentlich verbesserte Furfurolreaktion. Giebt man zu einem Tropfen einer 0,06°/₀ig. Traubenzuckerlsg. einen Tropfen einer 10°/₀ig. Lsg. von α-Naphtol in A., oder noch besser in Chlf., u. gießt vorsichtig $^1/_2$ ccm konz. Schwefelsäure darunter, so stellt sich über dem grünen Ringe nach kurzer Zeit ein dunkelvioletter Farbenring ein. Beim leisen Schütteln entsteht eine karmoisinrote Färbung mit einem Stich ins Blaue, auch zeigt das Gemisch spektroskopisch einen schmalen, nicht ganz scharfen Streifen in der Mitte zwischen D u. E. Die quantitative Furfurolreaktion beruht wie bei UDRANZKY auf sog. Grenzbestimmungen. Eine 0,1°/₀ig. Zuckerlsg. giebt sofort beim leisen Schütteln den violetten Ring u. den Spektralstreifen, eine 0,2°/₀ig. Zuckerlsg. giebt erst nach zwei- bis dreimaligem Schütteln einen eben noch gegen einen weißen Hintergrund wahrnehmbaren violetten Ring, nach starkem Umschütteln eine leicht rötliche Färbung. Es wird zunächst ein Tropfen des unverdünnten Harns geprüft u. nach dem Ausfalle der Furfurolreaktion die notwendige Verdünnung des Harns bemessen, bis man zur unteren Grenze, einer 0,02°/₀ig. Zuckerlsg. entsprechend, gelangt. Bei diabetischen Harnen fällt die Bestimmung mittels der Naphtolprobe stets etwas höher als die titrimetrische u. polarimetrische aus. Allerdings beweist die Furfurolrk. nur die Anwesenheit von Kohlehydraten überhaupt, für den normalen Harn kann das Vorkommen von tierischem Gummi u. von Spuren von Zucker nunmehr als genügend festgestellt gelten. Bestimmt man dann die Gesamtkohlehydrate noch einmal, nachdem man den Harn mit Hefe hat vergären lassen, so entspricht die Differenz beider gefundenen Werte dem Gehalte an Traubenzucker. Vf. hat zahlreiche Harne untersucht. Hiernach ist Traubenzucker ein normaler Bestandteil des Harns, seine Menge beträgt bei den Erwachsenen etwa 0,1°/₀ u. ist abhängig von der Qualität u. Quantität der Nahrung. Die Gesamtkohlehydratausscheidung ist abhängig von den Mahlzeiten; die Tageskurven zeigen im Anschlusse an letztere regelmäßige Hebungen u. Senkungen. Die Ausscheidung beträgt im Mittel beim Erwachsenen etwa 0,2°/₀, u. nimmt im allgemeinen mit dem Alter zu. Das tierische Gummi ist identisch mit dem größten Teile des nicht vergärbaren Kohlehydratrestes im Harn, seine Menge beträgt beim Erwachsenen im Mittel ebenfalls 0,1°/₀. Auch seine Ausscheidung hängt von den Mahlzeiten ab, schwankt aber viel weniger, als die Gesamtkohlehydratausscheidung u. steigt bei reichlichem Genusse an Kohlehydraten auf 0,11°/₀ an. Die Nieren besitzen in der Norm eine geringe Durchlässigkeit für Kohlehydrate, dieselbe

wird gesteigert durch alle Momente, welche eine Steigerung des Zuckergehaltes im Blute, speziell in der Blutbahn jenseits der Leber bewirken können. Bei Wöchnerinnen findet sich nur deshalb eine relativ hohe Ausscheidung von Milchzucker durch den Harn, weil das von den Brüsten aus damit beladene Blut nicht die Leber zu passieren hat, ehe es zum Herzen u. weiter in den grofsen Kreislauf u. in die Nieren gelangt. (Cm. 1891. 357—58. 16/5.) SACHSSE.

Dioscoride Vitali, *Nachweis von Saccharin.* Das Saccharin läfst sich nach drei verschiedenen Methoden nachweisen, nachdem man es zunächst aus dem Gemische isoliert hat. Der erhaltene Rückstand wird mit etwa dem drei- bis vierfachen Volum gelöschten Kalk gemischt u. langsam auf Rotglut erhitzt. Es entwickelt sich hierbei zunächst Ammoniak, das man nach einer der üblichen Methoden erkennen kann. Das zweite dabei entstehende flüchtige Prod. ist Benzol, welches sich in kleinen Tröpfchen an den kälteren Stellen des Rohres, in welchem man das Glühen vornimmt, kondensiert. Man erkennt das Bzl. durch folgende neue chromatische Rk. Man l. einige Krystalle Kaliumchlorat vorsichtig in einigen ccm konz. Schwefels. Von der sauren Lsg. bringt man einen Tropfen in eine Porzellanschale u. taucht einen Glasstab hinein, den man mit etwas von dem kondensierten Prod. befeuchtet hat. Man erhält eine grüne Färbung, die dann intensiv blau wird. In dem Glührückstande des Vers. findet sich endlich Calciumcarbonat u. Sulfat, die man in gewöhnlicher Weise entdecken kann. Eine zweite Methode zur Nachweisung des Saccharins beruht auf dessen Spaltbarkeit in Benzoësäure mit Hilfe von konz. Schwefelsäure. Die Benzoësäure kann man dann nach einem früher (**91.** I. 667) vom Vf. angegebenen Verfahren nachweisen. Die dritte Methode besteht im Erhitzen des Saccharins mit Ätzkali oder Ätznatron, wobei man Ammoniak, ein Salicylat u. ein Sulfat erhält. (Or. **14.** 109—12. April.) SACHSSE.

J. Lüttke, *Zur Prüfung des Glycerins.* Verss. über den Wert der Ammoniaksilberprobe von E. RITSERT (vgl. **90.** II. 1029; **91.** I. 109) führten zu nachstehenden Schlüssen: 1. Der K. eines Gemisches von NH_3, W. u. Glycerin liegt bei 100°. 2. Ein Erhitzen des obigen Gemisches bis zum K. ohne NH_3-Verlust ist nicht möglich. 3. Alle vorkommenden Glycerine färben sich beim Erhitzen zum Sd., u. eine Differenz der einzelnen Proben ist nicht zu ermöglichen. 4. Geringer Gehalt des Glycerins an As kann mittels der RITSERT'schen Ammoniaksilberprobe nicht nachgewiesen werden. 5. Akroleïn, sowie aldehydartige Körper werden durch RITSERT's Probe nicht nachgewiesen. 6. Akroleïn entsteht thatsächlich bei der Dest. des Glycerins in nicht zu geringen Mengen; es läfst sich sehr leicht mittels ammoniakalischer Silberlsg. oder fuchsinschwefliger Säure nachweisen. 7. Sogen. raffinierte Glycerine werden ebenfalls durch RITSERT's Probe beim Erhitzen bis zum Sd. verändert. (ApZ. **6.** 263 bis 266. Rostock.) HEFELMANN.

Ed. Ritsert, *Zur Prüfung des Glycerins.* In einer längeren Auseinandersetzung sucht Vf. hauptsächlich die These 1 J. LÜTTKE's (vergl. voriges Referat) zu widerlegen u. zeigt, dafs der K. eines Gemisches von NH_3 u. Glycerin am wenigsten bei 100° liegt, sondern dafs vielmehr die Temperatur von 80—120° wechselt. Zum Schlusse bemerkt Vf. noch, dafs ihm jetzt von drei verschiedenen Firmen Glycerine vorgelegen haben, welche die Silberprobe des deutschen Arzneibuches aushielten, dafs ferner diese Glycerine fabrikatorisch hergestellt u. zu kaum erhöhtem Preise verkauft werden. (ApZ. **6.** 271—72.) HEFELMANN.

Ed. Ritsert, *Sieden einer Glycerinammoniakflüssigkeit.* LÜTTKE hatte eine Parallele gezogen zwischen dem Sieden der Ammoniakflüssigkeit u. dem Aufwallen von auf 50° erwärmtem W., sobald ein energischer Luft- oder CO_2-Strom hindurch geleitet wird. Vf. weist nach, dafs dieser Vergleich irrtümlich ist u. dafs man den letzteren Vorgang nicht als Sd. bezeichnen kann. Nach seiner Meinung hat die

Pharmakopöekommission bei Aufnahme seiner Vorschrift unter „Erhitzen bis zum Sieden" nur das Erhitzen bis zum Aufwallen der Mischung durch die ganze M. verstanden. (ApZ. **6**. 284—85.) HEFELMANN.

J. Alfred Wanklyn und **William Johnstone**, *Über eine neue Methode zur Bestimmung des Glycerins in Fetten.* Die Bestimmung des Glycerins durch Verseifung des Fettes, Ansäuern, Extrahieren, Reinigen und Wägen ist allerdings eine sichere, aber sie ist sehr langwierig u. nicht sehr genau. Schneller ist die auf Oxydation des Glycerins zu CO_2 und Oxalsäure durch alk. Permanganatlsg. beruhende Methode; aber sie ist wenig zuverlässig, weil auch aus anderen Substanzen Oxalsäure bei der Oxydation entsteht. Zur schnellen und sicheren Bestimmung des Glycerins empfehlen die Vff. eine (nicht näher beschriebene) Methode, die auf Überführung des Glycerins durch HJ in Isopropyljodid u. Bestimmung des im letzteren enthaltenen Jods beruht. Die Rk. zwischen JH u. Glycerin verläuft folgendermaſsen:

$$C_3H_8O_3 + 5HJ = 3H_2O + 2J_2 + C_3H_7J.$$

(ChN. **63**. 251.) BODLÄNDER.

E. Mohler, *Analyse der Branntweine.* (Msc. [4.] **5**. 577—90. — C. **91**. I. 557. 1009.) ARENDT.

Schlagdenhauffen u. **Braun**, *Über die Absorption von Brom durch Fette.* (Msc. [4.] **5**. 591—600. — C. **91**. I. 476.) ARENDT.

Arminius Bau, *Bestimmung von Maltose, Dextrose und Dextrin in Würze und Bier.* Vf. wendet sich in polemischer Weise gegen eine Arbeit von ELION, in welcher dieser seinerseits die Arbeiten von BUNGENER u. WEIBEL u. von BAU kritisiert hat. (WBr. **8**. 592—93. 22/5.) SACHSSE.

John Berry Haycraft, *Bestimmung der Harnsäure im Harn.* Vf. hat vor einigen Jahren (**86**. 891) eine Methode für diesen Zweck veröffentlicht. Diese Arbeit ist von SALKOWSKI (**89**. II. 515) ungünstig kritisiert worden, während HERRMANN (**88**. 1139) sich günstig darüber geäuſsert hat. HUPPERT u. CZAPEK haben endlich eine Modifikation eingeführt (**88**. 1138), u. CAMERER hat gefunden (**89**. II. 817), daſs die Resultate, welche die Methode des Vfs. ergiebt, mit denen übereinstimmen, die nach seiner eigenen Methode gefunden werden. Der Einwurf, welchen SALKOWSKI macht, besteht darin, daſs Silber u. Harnsäure nach dem Verfahren HAYCRAFT's sich nicht in konstanten Proportionen vereinigen. Vf. kritisiert nun seinerseits diesen Einwurf u. weist nach, daſs SALKOWSKI's eigene Analysen, sowie die Analysen von HERRMANN u. CZAPEK u. seine (HAYCRAFT's) Analysen beweisen, daſs Harnsäure u. Silber sich in dem Nd. in konstanter Proportion finden, womit der einzige Einwurf gegen die Methode hinfällig wird. (Z. **15**. 436—55. 13/5. [15/3.] Edinburgh. Physiol. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

Luigi Devoto, *Nachweis des Peptons und eine neue Art quantitativer Eiweiſsbestimmung.* Dem Ammonsulfat in gesättigter Lsg. kommt bekanntlich die Eigenschaft zu, alle Eiweiſskörper mit Ausnahme der von KÜHNE Pepton genannten Substanz u. der von Protalbumose abstammenden Deuteroalbumose zu fällen. Die fällbaren Eiweiſskörper zerfallen wieder in zwei Gruppen, in solche, welche in höherer Temperatur koagulieren, u. in solche, die das nicht thun; nicht koagulabel sind von ihnen die sekundären Albumosen und das Pepton von BRÜCKE. Vf. hat sich nun die Frage gestellt, ob es nicht möglich sei, auf diese zwei Eigenschaften der genannten Eiweiſskörper ein Verfahren zu einer scharfen Scheidung der koagulablen von den nicht koagulablen zu gründen. Bei diesen Verss. hat sich ergeben, daſs sich in der That die Eiweiſskörper des Blutserums u. der Transsudate, das Acidalbumin, der im normalen Harne vorkommende Eiweiſskörper u. das Nucleoalbumin der Synovia nach einem sehr einfachen analytischen Verfahren von den sekundären

Albumosen u. dem Pepton nach Brücke trennen lassen. Ungenügend dagegen erfolgt die Trennung des Hämoglobins u. der Heteroalbumose. Das Verfahren ist folgendes: Man versetzt die eiweißhaltige Fl. in einem Becherglase auf 100 ccm mit 80 g krystallisiertem Ammonsulfat u. bringt zunächst das Salz in der Wärme unter Umrühren zur Lsg. Dazu sind 10—15 Minuten erforderlich. Alsdann setzt man noch 30—40 Minuten das Glas dem Dampfe sd. W. aus, worauf die Koagulation vollendet ist. Läßt man das Glas noch länger, bis 2 Stdn., im Dampfe verweilen, dann wird das Koagulum dichter, u. das Filtrieren u. Auswaschen geht schneller von statten. Wichtig für das Verfahren ist es, daß das Gelingen der vollständigen Koagulation unabhängig von der Rk. der Eiweißlsg. ist. Das Eiweiß im Blutserum oder Transsudat wird bei alkal. Rk. ebenso vollständig koaguliert, als wenn die Fl. mit so viel oder mehr Essigsäure angesäuert wird, als zur Abscheidung des Eiweißes durch Kochen allein erforderlich ist. Auch der Harn bedarf keiner weiteren Vorbereitung. Dadurch, daß es nicht notwendig ist, der Eiweißlsg. für die Koagulation einen ganz bestimmten Grad der sauren Rk. zu erteilen, ist das Verfahren viel einfacher als die Koagulation nach Scherer. Etwas umständlicher ist es aber durch das Erhitzen der mit Salz gesättigten Lösung im Dampftopfe, indes ist diese Bedingung leicht zu erfüllen. Nach der Koagulation im Dampftopfe ist weder im Filtrate, noch in den Waschwässern, selbst wenn das Auswaschen bis zur vollständigen Entfernung des Salzes fortgesetzt ist, weder durch die Biuretreaktion, noch mit Ferrocyankalium und Essigsäure Eiweiß nachweisbar. Filtrat und Waschwässer geben indes mit Jodquecksilberkalium eine schwache Trübung. Rührt diese von Eiweiß und nicht etwa von anderen Stoffen her, so würde auch bei dieser Art der Koagulation eine Spur Eiweiß nicht gefällt werden. Es wäre dies indes belanglos, da die der Fällung entgehende Eiweißmenge niemals eine solche Größe erreicht, daß sie sich durch die typische Peptonreaktion, die Biuretfärbung oder eine der anderen oben angeführten Eiweißreaktionen bemerkbar machte.

Zum Nachweis von Pepton in natürlichen Eiweißlösungen u. im Harne unterwirft man von den Eiweißlösungen 50—100 ccm, vom Harn 200—300 ccm zuerst der Koagulation mit Ammonsulfat, den Harn zur Beseitigung des Nucleoalbumins auch dann, wenn er sich sonst als eiweißfrei erweist. Nach dem Erkalten bringt man entweder den Nd. samt dem Anteil Salz, welcher wieder auskrystallisiert ist, auf ein Filter u. wäscht mit h. W. aus, oder man gießt die Salzlsg. möglichst vollständig vom Nd. durch ein Filter ab, spritzt das Filter in das Becherglas zurück u. l. dessen ganzen Inhalt in k. W. Mit den einzelnen Portionen des Waschwassers oder mit einem Teile der gesamten Lsg. hat man alsdann die Biuretrk. anzustellen, außerdem nachzuweisen, ob nicht andere, durch Ferrocyankalium u. Essigsäure fällbare Eiweißkörper zugegen sind, da selbstverständlich nur bei Abwesenheit solcher die Biuretprobe für die Ggw. von Pepton beweisend ist. Bei dieser Prüfung mit Ferrocyankalium u. der Biuretprobe sind gewisse Vorsichtsmaßregeln zu beobachten, welche Vf. ausführlich bespricht.

Wiewohl das Hämoglobin nach dem beschriebenen Verfahren nicht vollständig koaguliert wird, läßt sich letzteres doch noch bei einiger Vorsicht auf den Nachweis von Pepton auch in bluthaltigen Fll. anwenden. Ist nämlich Pepton zugegen, so geht dieses beim Auswaschen des Nd. früher in Lsg., als der nicht koagulierte Teil des Blutfarbstoffes, u. die ersten Filtrate pflegen dann mit Ferrocyankalium u. Essigsäure keine Rk., aber eine deutliche Biuretfärbung zu zeigen. Selbstverständlich würde nach dem geschilderten Verfahren auch die von Kühne Pepton genannte Substanz dem Nachweise nicht entgehen, doch ist sie dem Vf. bei seinen Unterss. nicht begegnet.

Vf. teilt ferner Verss. über die Empfindlichkeit seines Verfahrens, namentlich auch im Vergleiche mit dem Hofmeister'schen mit, dem es durch die Einfachheit

und Sicherheit überlegen zu sein scheint. Auch zur quantitativen Bestimmung des Eiweifses ist das Verfahren geeignet, und bequemer, sowie genauer als das von SCHERER. (Z. **15**. 465—76. 13/5. [28/3.] Prag. Med. chem. Laborat. der Deutsch. Univers.) SACHSSE.

Saare, *Zur Bestimmung des Wassergehaltes der Kartoffelstärke.* Kartoffelstärke, welche infolge falscher Trocknung u. Bildung von Kleisterklümpchen beim Anrühren mit W. viele Stückchen u. Pünktchen zeigte, lieferte nach der SAARE'schen Methode einen um über 1% höheren Wassergehalt als nach dem Trocknungsverfahren. Vf. beweist nun, dafs sein Verfahren auch bei solchen Stärkesorten zutreffende Resultate liefert, wenn man die Stärkemilch unter öfterem Umrühren $^1/_2$ Stde. stehen läfst, ehe man zur Bestimmung von D. schreitet. Führt man letztere sofort nach einmaligem Aufrühren aus, so ist noch nicht alle Luft aus den Stärkepartikelchen verdrängt. — Gröbere Verunreinigungen beeinträchtigen die Methode nur dann, wenn solche eine ungewöhnliche Höhe erreichen; eher liegt die Gefahr des Versagens bei einer unter starker Kleisterbildung getrockneter Stärke vor. (ZSp. **14**. 153—54.) HEFELMANN.

G. König, *Die besten Methoden zur Untersuchung der Nahrungsmittel. Trinkwasser.* Vorliegende Arbeit verfolgt lediglich didaktische Zwecke. (PRu. **30**. 305—12.) HEFELMANN.

Frédéric Seiler, *Bestimmung der gesamten freien Säure im Weine.* Das GIRARD'sche Verfahren, direktes Titrieren des 20—40-fach verd. Weines unter Zusatz von Phenolphtaleïn als Indikator, schlägt Vf. in folgender Ausführung vor: Man verd. 1 ccm Wein mit W. auf 100 ccm, fügt einige Tropfen Phenolphtaleïnlsg. zu u. titriert tropfenweise mit $^1/_{10}$ Normal-NaOH-Lsg. Trotz der grofsen Verd. erkennt man noch die Farbe des Weines, letztere stört jedoch die Titration nicht, dient vielmehr ihrerseits als Indikator. Die Weinfarbe bleibt auf Zusatz von NaOH erst rot, u. geht in Grünblau über, sobald alle Säure neutralisiert ist. Diese Färbung verliert in dem Mafse an Intensität, als die sauren Salze des Weines neutralisiert werden. Bei einem bestimmten Punkte ist die Weinfarbe plötzlich vollständig verschwunden, u. die Fl. erscheint farblos. Dieser Punkt ist der eigentliche Neutralitätspunkt. Man kann die Empfindlichkeit der Rk. durch Verwendung von $^1/_{100}$-Normal-NaOH-Lsg. noch verschärfen. — Resultate genau. (SchwW. **29**. 178—80. Lausanne. Canton. Laborat.) HEFELMANN.

Alberto Scala, *Bestimmung der Verunreinigungen des Alkohols nach der Methode von Röse.* Nach dem Urteile des Vfs. ist die Methode von RÖSE, wenn sie mit den nötigen Vorsichtsmafsregeln ausgeführt wird, genauer als jede andere bis jetzt vorgeschlagene Methode. Mit künstlichen oder natürlichen Likören und mit aromatisierten Branntweinen sind natürlich die Resultate weniger zuverlässig. (Gz. **21**. 346—74. 15/4. Rom.) SACHSSE.

Patente.

B. C. Sykes und **G. Blamires**, Chekheaton, *Abscheidung von Wasserstoff und leichten Kohlenwasserstoffen aus Wassergas oder Generatorgas.* Das Gas wird unter gewissem Druck durch poröse Röhren geprefst, die innerhalb von weiteren dicht schliefsenden liegen; es diffundieren der Wasserstoff und CH_4 zuerst in die äufseren Röhren, werden abgesaugt und können durch Wiederholung des Prozesses weiter, insbesondere von CO und N, gereinigt werden. (EP. 3332. 3/3. 90.; JSI. **10**. 353.) BODL.

The Borax Company, Limited, London, *Behandlung von Calciumborat oder Boracit behufs Darstellung von Borax.* Man wäscht das unreine Calciumborat mit so viel Natriumcarbonatlösung, dafs der Gips in Calciumcarbonat verwandelt wird, mischt den Rückstand mit mehr Natriumcarbonat als nötig ist, um alles Calciumborat in Natriumcarbonat umzuwandeln, verdünnt mit W. und bringt das Ganze in dichtschliefsende Gefäfse, in welche man Dampf einströmen läfst. Temperatur und Druck steigen schnell, u. alles Calciumborat setzt sich in l. basisches Natriumcarbonat um; die Lsg. wird mit Borsäure neutralisiert, u. Borax wird aus ihr durch Krystallisation gewonnen. (EP. 2526. 17/2. 90.; JSI. 10. 367.) BODL.

J. L. Leith, St. Helens, *Behandlung von Chlorammonium mit Leblanc sodaRückständen.* Würde man für die Gewinnung von S aus den Rückständen der Leblanc-Sodafabrikation dieselben mit zu wenig NH_4Cl behandeln, so bliebe S in den Rückständen; wenn man zu viel NH_4Cl anwendet, geht NH_3 verloren. Um beide Übelstände zu vermeiden, wird in dem Turm, in welchem die Zers. vorgeht, in dem oberen Teile NH_4Cl im Überschufs angewendet, in den mittleren Teil wird Kalkmilch zugelassen, wodurch der Überschufs an NH_4Cl zersetzt wird. (EP. 2633. 18/2. 90.; JSI. **10**. 267.) BODL.

E. Neave, Sydney, *Methode zur Gewinnung von Sauerstoff aus atmosphärischer Luft.* Die Luft wird durch Membranen aus porösem Kautschuk und darauf durch Gefäfse mit Kalkhydrat und mit W. geprefst, in welchem der Rest des Stickstoffs zurückgehalten wird. Zur Darst. des porösen Kautschuks wird Kautschuk in Naphta gelöst, diese wird abgedampft, der Rückstand wird in einem Gemisch von Naphta und Terpentin gelöst, und das Lösungsmittel wird verdunstet. (EP. 6463. 28/4. 90.; JSI. **10**. 384.) BODL.

W. Sinclair, Hull, und **M. Mackay**, London, *Mischung zum Ausfrischen von Fässern und zum Ausgiefsen von Stöpseln.* Für Gefäfse und Stopfen, die bei der Aufbewahrung von Bier und Ale Verwendung finden, wird folgende Fafsglasur angegeben: 4½ Pfd. Schellack, 1½ Pfd. Harz, 4 Pfd. Holzkohle, 4 Pfd. gepulverten Thon, ½ Pfd. Palmwachs werden mit 1½ Gallonen Weingeist geschüttelt u. dadurch in eine feste Masse verwandelt, welche durch Säuren und andere Chemikalien nicht angegriffen wird, u. ihrerseits auch das Bier oder Ale nicht angreift. Läfst man den Thon weg, so ist die M. halbflüssig u. kann über die zu glasierenden oder zu dichtenden Oberflächen gegossen werden, wo sie nach dem Verdunsten des A. erstarrt. (EP. 1177. 22/1. 90.; JSI. **10**. 374.) BODL.

Norddeutsche Wollkämmerei u. Kammgarnspinnerei, Bremen. *Darstellung von geruchlosem Wollfett.* Nach diesem Verfahren werden die Waschwässer aus den Wollwäschereien u. Kämmereien zur Fällung des Wollfettschlammes mit schwefliger Säure statt mit Schwefelsäure oder Salzsäure versetzt. Die schweflige Säure verhindert die sonst sehr rasch eintretende Fäulnis der Waschwässer u. führt den aus der Zers. von Schwefelalkalien im Wollschweifs stammenden Schwefelwasserstoff in unterschwefligsaure Salze u. Schwefel über, während derselbe sonst ins Wollfett übergeht und ihm einen nicht leicht zu beseitigenden, unangenehmen Geruch erteilt. (Pbl. **12**. 78. DRP. 55056. 15/6. 90.)

Norddeutsche Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei, Bremen. *Darstellung von höheren Fettsäuren, sowie von Cholesterinwachs aus Wollfett oder wollfetthaltigen Stoffen.* Man verseift neutrales Wollfett mittels alkoholischer Alkalien, löst das erhaltene Gemisch von Seifen verschiedener höherer u. niederer Fettsäuren und Cholesterinwachs in der eben hinreichenden Menge heifsen Alkohols, verrührt die Lsg. innig mit der sechs- bis achtfachen Menge Benzin u. läfst die Emulsion sich absetzen. Es enthält dann die sich bildende untere Alkoholschicht die Seifen der niederen Fettsäuren u. die obere Benzinschicht die Seifen der höheren Fettsäuren u. das Cholesterinwachs. Erstere scheiden sich zum gröfsten Teile schon beim Erkalten der abgezogenen Benzinschicht ab, den Rest entfernt man durch Lösen des Rückstandes vom Abdestillieren des Benzins in h. A. u. Abkühlen, wobei sich die Seifen der höheren Fettsäuren niederschlagen. Aus der Lsg. des Cholesterinwachses wird der A. abdestilliert. Die aus den Seifen durch Mineralsäuren abgeschiedenen höheren Fettsäuren schmelzen bei 75—79° u. sind sehr spröde; das Cholesterinwachs ist ein gelb-

licher, wachsartiger Stoff, ein Gemisch von Cholesterin, Isocholesterin u. höheren Fettalkoholen; sowohl diese Fettsäuren wie dieses Wachs geben nach Angabe der Patentschrift für sich oder in Mischung mit Talg, Paraffin, Walrat oder Wachs ein vorzügliches Kerzenmaterial. Statt Benzin kann auch Schwefelkohlenstoff, Aceton, Benzol oder Chlf. benutzt werden. (Pbl. **12.** 100. DRP. 55 110. 3/12. 89.)

G. H. Smith, West-Kensington, England. *Behandlung von Harzen behufs Darstellung von Lacken, Firnissen und ähnlichen Stoffen.* Um die härteren oder schwerer löslichen Gummi-, resp. Harzarten, wie Animegummi, Sierra-Leonagummi, Accragummi, Kauriharz, Manillaharz, Bernstein u. südamerikanische Kopalharze in einen leichter löslichen Zustand überzuführen u. sie auf diese Weise zur Bereitung von Lacken etc. geeigneter zu machen, werden die betreffenden Harze, nachdem sie zerkleinert u. in dünnen Schichten auf durchlässigen Unterlagen ausgebreitet sind, bei einer ihren Schmelzpunkt nicht erreichenden Temperatur der Einw. der Dämpfe von Phenol, Kresol, allein oder im Gemische mit Terpentinöl, Methylalkohol so lange ausgesetzt, bis sich das Gummi, resp. Harz als leicht löslich erweist. Das so behandelte Material wird nun durch fortgesetzte Behandlung mit immer frischen h. Dämpfen der genannten Lösungsmittel vollkommen in Lsg. gebracht.

In der Patentschrift ist noch ein für die Ausführung beschriebenen Verfahrens geeigneter Apparat dargestellt. (Pbl. **12.** 99. DRP. 54 794. 14/5. 89.)

Ph. Helbig, H. Bertling und **F. Reineke**, Baltimore, V. St. A. *Herstellung eines säurebeständigen Firnisses.* Baumwollsamenöl wird mit flüssigem Blei versetzt u. damit so lange geschüttelt, bis das Öl infolge der Auflösung des Bleies die Dickflüssigkeit von Ölfarbe zeigt. Der Firnis eignet sich zum Schutz von Metall- und Holzflächen gegen Rostbildung u. zerstörende Einflüsse. (Pbl. **12.** 170. DRP. 55 225. 14/5. 90.)

A. Fölsing, Düsseldorf. *Klärung und Entfärbung von Gerbstoffextrakten und Lohbrühen.* Zur Klärung u. Entfärbung der verschiedenen Gerbstoffextrakte soll statt des im Patent Nr. 53 398 angegebenen Kaliumantimonoxalates auch Brechweinstein, Fluorantimon, antimonsaures Kali, antimonsaures Ammoniak oder Kaliumantimonfluorid in gleicher Weise verwendet werden. (Pbl. **12.** 76. DRP. 55 113. 29/3. 90. — Zus.-Pat. zu 53 398. 25/10. 89; C. **90.** II. 1016.)

L. Grabau, Hannover, *Darstellung von metallischem Natrium durch Elektrolyse von Kochsalz auf feuerflüssigem Wege.* Die bisher versuchten u. vorgeschlagenen Darstellungsweisen von metallischem Natrium durch Elektrolyse feuerflüssigen Kochsalzes sind ohne Erfolg geblieben, denn es scheidet hierbei aus dem bei heller Rotglut schmelzenden Kochsalze kein oder nur äuſserst wenig metallisches Natrium aus; dieses verbindet sich vielmehr beim Entstehen sofort mit dem überschüssigen Kochsalze zu dem durch H. Rose u. Bunsen bekannt gewordenen Natriumsubchlorid, welches sich in der Schmelze verteilt u. sich teils an der Oberfläche der Schmelze oxydiert, teils durch das am positiven Pol frei werdende Chlor wieder in Chlornatrium zurückverwandelt.

Diesem Übelstande soll mit Erfolg durch Herabsetzung der Schmelztemperatur des Kochsalzbades begegnet werden, was durch Zugabe von Chlorkalium einerseits u. Chlorcalcium, Chlorbarium oder Chlorstrontium andererseits geschieht. Ein solches Dreisalzgemisch schmilzt schon unter Dunkelrotglut u. soll bei der Elektrolyse 95% der dem Faraday'schen Gesetze entsprechenden Metallmenge gegen sonst nur 50% ergeben. (Pbl. **12.** 284. DRP. 56 230. 30/9. 90.)

Notizen.

Nekrolog *von J. E. Hilger, dem Vorstand der geologischen Landesaufnahme der Vereinigten Staaten.* (Sil. [3.] **41.** 526. 1/6.) Nies.

F. Fouqué, *Nekrolog auf Silvestri, Vorstand des Ätna-Observatoriums.* (BMfr. **14.** 99—100. 1/6. [5/3.*] Paris.) Nies.

Schluſs der Redaktion: den 23. Juni 1891.

Chemisches Central-Blatt.

1891 Band II. **No. 3.** **15. Juli.**

Apparate.

A. Gawalowski, *Normalgewichtssatz für feinste chemisch-analytische und physikalische Wägungen.* Als Material für Normalgewichte empfiehlt Vf. eine Legierung von: 80,0 Al, 8,0 Feingold, 2,5 Feinsilber, 4,0 Pt. Die Legierung hat D. 5,0, welche durch Fortlassen des Ag auf 4,9 erniedrigt werden kann, eine hohe Politurfähigkeit u. grofse Widerstandsfähigkeit gegen äufsere Einflüsse. Die aus dieser Mischung hergestellten Gewichte sind fast doppelt so grofs als die üblichen Messinggewichte u. etwa halb so grofs wie Bergkrystall- oder Glasgewichte. Vf. schlägt vor, bei der Fabrikation alle scharfen Kanten, aber auch alle Hohlräume und hohlen Ecken zu vermeiden. — Im Original ist durch eine Zeichnung die Konstruktion sowohl der Gewichtsstücke wie der Greifpinzette und des Gewichtskastens erläutert. (PRd. **17**. 189; RPha. **2**. 65.) HEFELMANN.

R. Biltz, *Über Exsikkatoren.* Verss. mit Exsikkatoren nach gewöhnlichem und W. HEMPEL'schem Prinzip (**91**. I. 249. 908) liefsen eher einen Vorzug der älteren Methode erkennen. Was den Vorgang selbst betrifft, so glaubt Vf., dafs die in dem geschlossenen Raume entstehenden und die Austrocknung befördernden Strömungen weniger von eintretenden Differenzen in D. oder von der Temperatur abhängen, als vielmehr lediglich eine Folge der durch die H_2SO_4 bewirkten Austrocknung der umgebenden Luftschicht sind, insofern die einseitige Verminderung des Wasserdampfdruckes daselbst das Nachdringen des Wasserdampfes aus der übrigen Luft, zufolge des nun in ihr herrschenden Überdruckes des Wasserdampfes herbeiführt. Unter dieser Annahme bleibt es gleichgiltig, an welcher Stelle man die H_2SO_4 anbringt. (PCH. **32**. 353. Erfurt.) HEFELMANN.

H. Pemberton jun., *Apparat zum Erhitzen von Substanzen in Glasröhren unter Druck.* Fig. 3 zeigt ein einfaches Luftbad zu diesem Zwecke im Längs-, Fig. 4 im Querdurchschnitt. Das äufsere Rohr 1, an beiden Enden mit Schraubengewinde versehen, ist von Eisen, 4 Zoll weit u. 18 Zoll lang. 2 ist ein in der Mitte von 1 angebrachter Rohrzapfen zur Aufnahme eines Stopfens mit Thermometer; 3 bezeichnet zwei vierzöllige Kappen für 1 mit einer Durchbohrung für ein einzölliges Rohr.

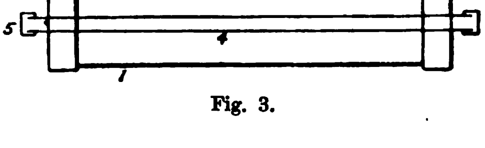


Fig. 3.

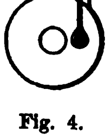


Fig. 4.

Das innere Rohr 4 ist einzöllig, 24 Zoll lang und auf eine Strecke von 3 Zoll an jedem Ende mit Schraubengewinde versehen für die Kappen 5. In das Ende einer Kappe 5 ist eine Höhlung von $^1/_8$ Zoll Durchmesser gebohrt. Wie Fig. 4 veranschaulicht, ist das Thermometer so eingelassen, dafs dessen Kugel in gleicher Höhe mit 4 steht, ohne 4 jedoch zu berühren. Beim Gebrauche legt man den Apparat, schräg nach oben gerichtet, auf eine Backsteinunterlage u. erhitzt mit ein oder zwei

Bunsenbrennern. (Proc. of the Chem. Sect. of Franklin Inst. [17/3.*] Philadelphia; Sep. v. Vf.) HEFELMANN.

Ch. Ed. Guillaume, *Korrektion wegen des herausragenden Fadens von Quecksilberthermometern.* Die bisher angewendeten Formeln, welche die Korrektion angeben, die der Ablesung eines Thermometers wegen des herausragenden Quecksilberfadens hinzuzufügen ist, sind aus dem Grunde sämtlich mehr oder weniger ungenau, weil man über die Temperaturverteilung in dem herausragenden Faden schwer Sicheres aussagen kann. Vom Vf. ist nun ein einfaches u. sehr elegantes Verfahren angegeben worden, welche die gesuchte Korrektion ohne weiteres abzulesen gestattet. Parallel dem Thermometer wird eine mit Quecksilber beschickte Kapillare angebracht, welche ein Thermometer ohne Reservoir darstellt und wie ein gewöhnliches graduiert ist. Die Kapillare befindet sich in solcher Höhe, daſs ihr Quecksilberniveau demjenigen des Thermometers gleich ist; wie weit sie in das Bad, dessen Temperatur gemessen werden soll, eintaucht, ist gleichgiltig. Da die Temperaturverteilung unter diesen Umständen in der zur Korrektion dienenden und der Thermometerkapillare die gleiche ist, so ist die an der Ablesung der letzteren anzubringende Korrektion einfach gleich der Differenz zwischen Temperatur T des Bades u. der von der Korrektionskapillare angezeigten, indem der Abstand zwischem dem Punkte T der letzteren und dem Stande des Meniskus zur Thermometerablesung hinzuzufügen ist, welch letzterer am einfachsten mittels eines Zirkels gemessen werden kann. T ist zunächst annähernd durch die Angabe des Thermometers bekannt und kann durch ein Näherungsverfahren dann leicht genau ermittelt werden. Aus dem Verhältnis der Skalenwerte des Thermometers und der Korrektionskapillare kann man natürlich an Stelle der Abmessung mittels Zirkels die Korrektion durch einfache Rechnung ermitteln. (BPar. [3.] **5**. 547—50. April.) NERNST.

V. Hybinette, *Eine neue Spritzflasche.* Bei der vom Vf. benutzten selbstthätigen Spritzflasche ist die kurze Blaseröhre unten mit einem BUNSEN'schen Ventil versehen. Um den Strahl unterbrechen zu können, hat der Stopfen eine oben mit Kautschukplatte bedeckte Bohrung. Drückt man nun mit dem Zeigefinger auf die Platte, so ist die Platte geschlossen und wirkt nach dem Einblasen als selbstthätige Spritzflache. Will man den Strahl unterbrechen, so braucht man nur den Finger wegzunehmen. (ZA. **30**. 305. Hommelvik in Norwegen.) HEFELMANN.

Marco T. Lecco, *Über die geeignete Form der Spirituslampen.* An Stelle der meist üblichen gläsernen Spirituslampen mit flachem oberen Teile empfiehlt Vf. solche mit konischem oberen Teile, also von Birnform, welche weit weniger leicht zerspringen als erstere. (ChZ. **15**. 800.) HEFELMANN.

H. Trautzsch, *Der Wolpert'sche Luftprüfer.* Der Apparat (s. Fig. 5) besteht aus einem Glascylinder von 50 ccm Inhalt, in welchem sich ein Kolben auf u. ab bewegen läſst, dessen Stange hohl ist u. somit der äuſseren Luft Zutritt gestattet. Die äuſsere Öffnung der Kolbenstange kann jedoch mit einer Gummikapsel geschlossen werden. Zur Luftprüfung füllt man 2 ccm der Versuchslösung (einer alkal. Phenolphtaleïnlösung) in den Glascylinder, worauf man den Kolben so herunter stöſst, daſs die rote Lsg. in der hohlen Führungsstange aufsteigt. Nun zieht man den Kolben, unter jedesmal folgendem, wenigstens eine Minute dauerndem Schütteln des Glases absatzweise so lange auf einen immer höheren der fünf auf den

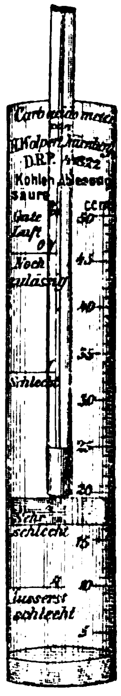


Fig. 5.

Cylinder gravierten Luftreinheitsgrade, bis die Lösung vollständig entfärbt ist. Den CO_2-Gehalt findet man nach Eintritt der Entfärbung genauer als dies nach den auf das Glas geätzten Zahlen, welche denselben pro 1000 Volumteile angeben, möglich ist, wenn man mit der Zahl der zur Entfärbung verbrauchten Kubikzentimeter Luft in 31,31 dividiert oder die betreffende Tabelle nachschlägt, welche dem Apparate beigegeben ist. Zur Neutralisation der 2 ccm Reagensflüssigkeit, einer $^1/_{10}\,^0/_0$igen Sodalsg.. sind 0,03131 ccm CO_2 nötig. Da hiernach der CO_2-Gehalt der Luft $31{,}31\,^0/_{00}$ beträgt, wenn zur Neutralisation gerade 1 ccm Luft erforderlich wäre, umgekehrt aber der CO_2-Gehalt der Luft $1\,^0/_0$ beträgt, wenn zur Neutralisation 31,31 ccm Luft nötig wären, u. da der zu berechnende CO_2-Gehalt in jedem Falle umgekehrt proportional dem zur Neutralisation erforderlichen Luftvolum ist, so berechnet sich bei Neutralisation von 2 ccm Lsg. jeder gesuchte CO_2-Gehalt in Tausendteilen dadurch, daß man mit der Anzahl Kubikzentimeter des Luftvolums, welches zur Neutralisation der Lsg. gebraucht wurde, in 31,31 dividiert. (Naturw. Wch. **6.** 208 bis 210 24/5.) Sachsse.

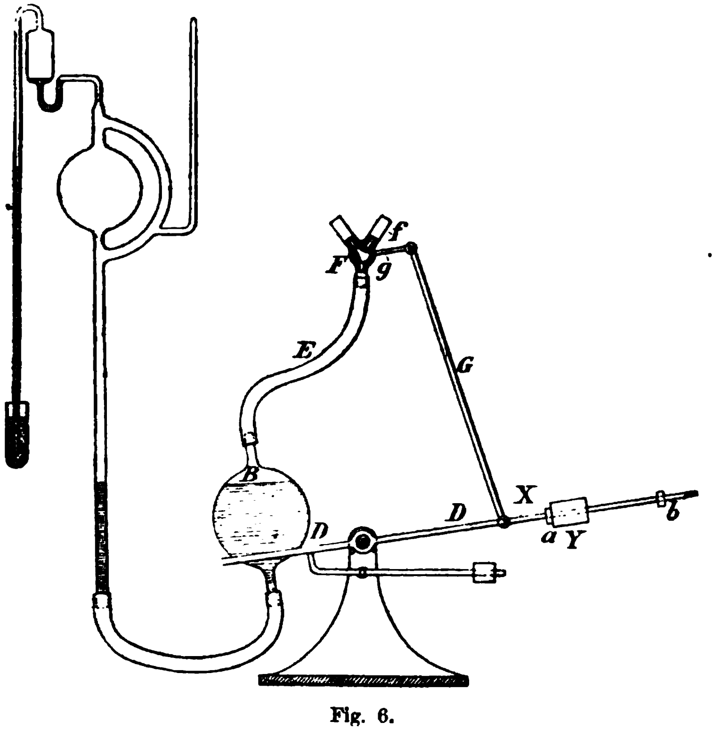


Fig. 6.

August Raps, *Vorrichtung zum selbstthätigen Betrieb von Quecksilberluftpumpen.* Der Quecksilberbehälter *B* (Fig. 6) ruht auf einer Wippe *D*, welche an ihrem entgegengesetzten Teile einen Hebelarm *X* mit Gegengewicht *Y* trägt. Letzteres kann sich zwischen den beiden Stellringen *a* u. *b* frei hin u. her bewegen u. legt sich je nach der Stellung der Wippe an den einen oder anderen Stellring an. Von dem Quecksilbergefäß *B* führt der Schlauch *E* zu einem Dreiweghahn *F* u. kann durch diesen abwechselnd mit einer beliebigen Druckleitung oder mit der atmosphärischen Luft verbunden werden. Öffnet man die Druckleitung, so veranlaßt der nun auf

das im Gefäfs *B* befindliche Quecksilber wirkende Überdruck, dafs das Quecksilber in der Pumpe aufsteigt. Ist die Pumpe gerade völlig mit Quecksilber gefüllt, so erlangt das am Stellring *a* anliegende Gegengewicht *Y* das Übergewicht über das noch im Gefäfs *B* vorhandene Quecksilber, und die Wippe *D* schlägt infolge dessen um. Da aber der Dreiweghahn *F* mit der Wippe *D* durch Vermittlung des Armes *g* u. der Stange *G* verbunden ist, so wird gleichzeitig der Dreiweghahn umgestellt u. der Behälter *B* durch den Rohransatz *f* mit der atmosphärischen Luft in Verb. gebracht. Beim Umlegen der Wippe gleitet auch das Gegengewicht *Y* infolge seines Eigengewichts auf dem Hebelarm *X* bis gegen den Stellring *b*. Das in der Pumpe befindliche Quecksilber sinkt nun durch sein eigenes Gewicht in den Behälter *B* zurück, wodurch nunmehr das Quecksilbergefäfs *B* das Übergewicht über das am Stellring *b* anliegende Gegengewicht *Y* erhält, so dafs die Wippe wieder umschlägt. Nach dem Wiederumschlagen der Wippe ist der Behälter *B* nun wieder mit der Druckleitung verbunden, weshalb sich das beschriebene Spiel nun einfach wiederholt. (DRP. Nr. 56 243. 28/6. 90. — Pbl. **12**. 329—30.) Arendt.

Allgemeine und physikalische Chemie.

G. Hinrichs, *Über einen allgemeinen Satz, welcher die Temperaturen der Zustandsänderung als einfache Funktion der chemischen Konstitution der Stoffe für jeden Druck berechnen läfst.* Es werden eine Anzahl Formeln mitgeteilt, mttels deren sich K., F., Dissociationsspannung, Löslichkeit etc. aus gewissen Zahlenwerten der Konstanten berechnen lassen sollen; da aber weder über die Herleitung der Formeln etwas mitgeteilt ist, noch Anwendungen auf spezielle Fälle erfolgen, so ist dem Ref. der Sinn derselben völlig unklar geblieben. (Cr. **112**. 998—1000. [4/5.*].) Nernst.

G. Hinrichs, *Berechnung der Siedepunkte und Schmelztemperaturen der normalen Paraffine.* Die Rechnung soll ein Beispiel für die vom Vf. aufgestellte allgemeine Theorie bilden (siehe oben). Das Molekulargewicht der Paraffine ist mit hinreichender Annäherung der Zahl ihrer C-Atomen proportional. Setzt man:

$$\lambda_1 = k_1[\log n - q_1]; \quad \lambda_2 = k_2[q_2 - \log n]^2,$$

so lassen sich die Konstanten k_1, q_1, k_2, q_2 für den K. unter Atmosphärendruck so bestimmen, dafs man ihn nach der Formel:

$$\lambda = \lambda_1 \pm \lambda_2$$

für sämtliche normale Paraffine berechnen kann; dasselbe gilt von K. unter 15 mm u. vom F., in welchem letzteren Falle ihr Wert jedoch verschieden ist, je nachdem *n* gerade oder ungerade. (Cr. **112**. 1127—30. [19/5.*].) Nernst.

Aignan, *Diskussion von Biot's Versuchen über Lösungen der Weinsäure in Wasser bei Gegenwart von Kali und Natron.* Nach Biot wächst das Drehungsvermögen der Weinsäure in wss. Lsg. keineswegs der Konzentration proportional, woraus auf eine Änderung des Molekularzustandes des gelösten Stoffes geschlossen werden darf. — Vf. hat die Änderung des Drehungsvermögens von Weinsäure durch Zusatz von NaOH, worüber von Biot nur wenige Verss. gemacht sind, eingehend untersucht; mit zunehmendem Zusatz stieg das Drehungsvermögen der Lsg. von 2,36 bis zu einem Werte von 7,43 (entsprechend der Ggw. von 2,2 Äq. NaOH), welcher bei weiterem Zusatz sich nicht mehr merklich änderte. Ein irgend wie charakteristisches Gepräge läfst die Kurve, welche die Abhängigkeit des Drehungsvermögens vom NaOH-Zusatz darstellt, nicht erkennen. (Cr. **112**. 1009—11. [4/5.*].) Nernst.

G. C. Schmidt, *Untersuchungen über die Dampfdrucke homologer Verbindungen.*

Abhandlung I. Die Dampftensionen der homologen Reihe der Fettsäuren. Nur in wenigen Fällen wurde nach der statischen Methode mit Anwendung des von W. A. KAHLBAUM angegebenen Tensionsapparates gearbeitet; die Mehrzahl der Bestimmungen geschah auf dynamischem Wege mit Benutzung des beistehend abgebildeten Apparates (Fig. 7). In den Hals des Siedekolbens *A* von ca. 150 ccm Inhalt ist ein Glasrohr *B* angeschmolzen, welches oben durch einen Glasstöpsel mit Quecksilberdichtung verschlossen werden kann. Das Siederohr war unten offen und mit zwei Öffnungen *c* versehen, um ein Stauen des Dampfes im äußeren Dampfmantel zu verhindern; bei *E* war ein Glasrohr angeblasen, welches sich bei *F* T-förmig verzweigte. *H* bedeutet einen LIEBIG'schen Kühler. Zwischen Barometer u. dem Kolben *K* war noch eine Flasche von 12 l Inhalt eingeschlossen, um Druckschwankungen während des Siedens zu vermeiden. Die Differenz der beiden Barometerstände lieferte den Dampfdruck. Im Siedekolben befand sich ein Thermometer; Watte, welche mit der zu untersuchenden Fl. gut getränkt war, wurde in jenen eingeführt u. hierauf der ganze Apparat ausgepumpt; die Erwärmung des Siedekolbens geschah im Öl- oder Sandbade. Eine Prüfung des Apparates mit W. führte zu befriedigenden Resultaten. Zur Berechnung der Versuche bediente sich Vf. der abgekürzten REGNAULT'schen Interpolationsformel:

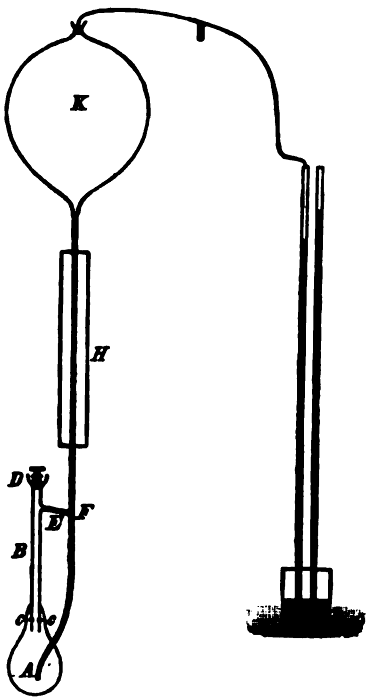


Fig. 7.

$$\log E = a + ba^t.$$

Die für verschiedene Präparate erhaltenen Zahlen differierten zuweilen um ca. 1 mm. Mit Hilfe der Interpolationsformeln berechnet Vf. für die darüber stehenden Drucke folgende Siedetemperaturen:

	760	Δ	600	Δ	500	Δ	400	Δ
Ameisensäure	100,5	7,7	92,8	5,6	87,2	6,7	80,5	8,2
Essigsäure	119,2	7,5	111,7	5,5	106,2	6,6	99,6	8,0
Propionsäure	140,3	7,5	132,8	5,5	127,3	6,5	120,8	8,1
Buttersäure	162,2	7,5	154,7	5,6	149,1	6,7	142,4	8,1
Isobuttersäure . . .	153,2	7,5	145,7	5,6	140,1	6,6	133,5	8,1
Valeriansäure	174,7	7,6	167,1	5,7	161,4	6,7	154,7	8,2

	300	Δ	200	Δ	100	Δ	50	Δ	10
Ameisensäure . .	72,3	10,9	61,4	17,1	44,3	15,5	28,8	31,5	−2,3
Essigsäure . . .	91,6	10,8	80,8	16,9	63,9	15,3	48,6	30,9	17,7
Propionsäure . .	112,7	10,7	102,0	16,9	85,1	15,3	69,8	30,9	38,9
Buttersäure . . .	134,3	10,9	123,4	17,0	106,4	15,5	90,9	31,3	59,6
Isobuttersäure . .	125,4	10,8	114,6	17,0	97,6	15,4	82,2	31,2	51,0
Valeriansäure . .	146,5	11,0	135,5	17,3	118,2	15,7	102,5	31,6	70,9

Die Differenzen Δ zwischen zwei entsprechenden Temperaturen sind innerhalb der Beobachtungsfehler konstant, d. h. die DALTON'sche Regel gilt für diese homologe Reihe in aller Strenge, zwischen den Siedepunktskurven findet ein völliger Parallelismus statt. Vf. beabsichtigt, die Prüfung des Gesetzes beim kritischen Punkte auszuführen. (ZP. **7**. 433—67. 8/5. [Februar.] Eberswalde.) NERNST.

J. E. **Trevor**, *Über die Lösungen von Doppelsalzen.* Wenn man zwei Salze, A u. B, die miteinander ein Doppelsalz bilden können, mit W. in Berührung bringt, so sind folgende vier Sättigungszustände möglich: Die Lösung kann gesättigt sein: 1. bezüglich der beiden Salze A u. B, 2. bezüglich des Doppelsalzes u. A, 3. bezüglich des Doppelsalzes u. B, 4. bezüglich des Doppelsalzes allein. Bei Anwendung von Kaliumsulfat u. Kupfersulfat liefsen sich alle vier Zustände realisieren. — Setzt man zur gesättigten Lsg. des einen Salzes das andere, so fällt festes Doppelsalz aus, weil es unlöslicher ist als jedes der Bestandteile; man kann aber nicht, wie RÜDORFF behauptete, die Salze sich aus ihren gesättigten Lsgg. gegenseitig verdrängen lassen. Gleichgiltig, ob man zur gesättigten Kupfersulfatlsg. oder zu gesättigter Lsg. des Doppelsalzes gepulvertes Kaliumsulfat hinzufügt, gelangt man zu demselben Endzustande; dasselbe gilt, ob man zu einer gesättigten Lösung von Kaliumsulfat oder Doppelsalz umgekehrt Kupfersulfat hinzusetzt. Die erhaltenen Resultate sind mit der Theorie des Vf. über die gegenseitige Beeinflussung der Löslichkeit von Salzen (**89**. II. 677) im Einklange. — Der Schlufs RÜDORFF's, dafs in völlig gesättigter Lsg. das Doppelsalz in unzersetztem Zustande sich befindet, wird auf die irrtümliche Deutung seiner Diffusionsversuche zurückgeführt; Vf. weist vielmehr durch geeignete Versuchsanordnung nach, dafs die Bestandteile des Doppelsalzes voneinander unabhängig diffundieren u. somit sicherlich in Lsg. nicht als Doppelsalz vorhanden sind. (ZP. **7**. 468—76. 8/5. [Februar] Physik. chem. Lab. Leipzig.) NERNST.

G. **Meyer**, *Bestimmung des Molekulargewichtes einiger Metalle.* Bei Konzentrationsketten, welche nach dem Schema kombiniert sind:

Konzentriertes Amalgam	Lösung eines Salzes des in dem Amalgam enthaltenen Metalles	Verdünntes Amalgam,

wird durch den von ihnen gelieferten Strom das im Quecksilber gelöste Metall aus dem konzentrierteren Amalgam in das verdünntere übergeführt. Die elektromotorische Kraft dieser Ketten entspricht der Arbeit, welche hierbei geleistet wird u. sich aus dem osmotischen Drucke des Metalles in den beiden Quecksilberlsgg. nach den Gasgesetzen berechnen läfst; umgekehrt kann man aus der gemessenen elektromotorischen Kraft den osmotischen Druck erhalten, unter welchem das im Quecksilber zu bekannter Konzentration gelöste Metall sich befindet. Aus dem osmotischen Drucke aber ergiebt sich das Molekulargewicht des betreffenden Metalles in einfacher Weise.

Die Ausführung der Messungen lieferte unerwartet gut stimmende Zahlen, nach welchen sämtliche untersuchte Metalle (Zn, Cd, Pb, Sn, Cu, Na) in Quecksilberlsg. einatomig sind, u. dies schon bei gewöhnlicher Temperatur. (ZP. **7**. 477—84. 8/5. [März] Freiburg i. B.) NERNST.

J. **Roszkowski**, *Über die Einwirkung der Temperatur auf die Explosionsgrenzen brennbarer Gasgemische.* Bekanntlich hören Knallgasgemische bei Überschufs der reagierenden Komponenten oder Beimengung fremder Gase auf, explosionsfähig zu sein. Diese „Explosionsgrenze" ist vom Vf. eingehend untersucht u. besonders der Einflufs der Temperatur des Gemisches auf seine Explosionsfähigkeit berücksichtigt worden. Als Explosionsgefäfs diente eine starkwandige Glaskugel von 35 ccm Inhalt,

in die zur Füllung mit den Gasgemischen zwei Kapillare mündeten, u. welche mit eingeschmolzenen Platindrähten zur Entzündung mittels des elektrischen Funkens versehen war; durch ein Luftbad konnte die Temperatur beliebig gesteigert werden. Die Ergebnisse der sehr zahlreichen Versuche, welche an Mischungen von Sauerstoff mit Wasserstoff, Kohlenoxyd, Methan und Leuchtgas angestellt wurden, waren folgende:

1. *Wasserstoff.* Bei Überschufs von O (untere Explosionsgrenze) verträgt H bei gewöhnlicher Temperatur einen 18,5-mal gröfseren Zusatz, als zur vollständigen Verpuffung erforderlich, ohne die Explosionsfähigkeit einzubüfsen. Temperaturerhöhung ändert dies Verhältnis kaum; bei der oberen Explosionsgrenze (Überschufs von H) beträgt die Erweiterung bei Steigerung der Temperatur um 300° 3,1%. Bei einem Gemisch von atmosphärischer Luft u. H ist eine Wirkung der Temperatursteigerung auf die untere Grenze nicht zu bemerken; dagegen entspricht für die obere einer Steigerung von 300° eine Erweiterung von 14,7%. CO_2 drückt als Verdünnungsmittel die Explosionsgrenzen weit stärker herab als N; hier verengten sich die Explosionsgrenzen auffallender Weise mit steigender Temperatur, so dafs ein Gemisch, welches bei Zimmertemperatur explodierte, 100° höher nicht mehr zum Verpuffen zu bringen war.

Kohlenoxyd. Temperatursteigerung bis 200° bewirkte Erweiterung der Explosionsgrenzen; bei 300° findet ein Sinken derselben statt. N wirkt als Verdünnungsmittel nicht wesentlich verschieden wie O, CO_2 wiederum bedeutend stärker hemmend auf die Explosion; die Explosionsgrenzen, welche im letzteren Falle mit wachsender Temperatur anfänglich sich erweitern, sinken dann bei weiterer Steigerung rasch, was sich durch allmähliche Vereinigung von O_2 u. CO erklärt.

Methan. Dies Gas bedarf, um mit O eine explosible Mischung zu bilden, etwa ein Drittel des zur Verbrennung erforderlichen O u. verträgt einen 7,3-fachen Überschufs. An der unteren Grenze bewirkt eine Temperatursteigerung von 100° eine Erweiterung um 0,4%, an der oberen Grenze ist ihr Einflufs noch geringer. Die Explosionsgrenzen des Grubengases mit Luft ergaben bei Zimmertemperatur, dafs der in dem Luftquantum vorhandene O ca. die doppelte Menge betragen mufs, wie bei Anwendung von reinem O; das Maximum des Luftüberschusses beträgt auf 1 Vol. CH_4 3,29 Vol. O_2, bez. 15,65 Vol. Luft. Auch hier beeinträchtigte CO_2-Überschufs die Explosionsfähigkeit bedeutend mehr als N; gesteigerte Temperatur hat fast keine Wirkung.

Leuchtgas. Ein Vol. dieses Gases bedarf mindestens 0,436 Vol. u. verträgt bis 12,25 Vol. O_2, ohne an Explosionsfähigkeit zu verlieren. Gesteigerte Temperatur bis 300° erweitert die untere Grenze um 0,3, die obere um 2,3 Volumprozente. N wirkt als Verdünnungsmittel wie O. Bei CO_2-Zusatz zeigt die untere Grenze wenig Unterschied gegen atmosphärische Luft, dagegen die obere eine Erweiterung bis 25,1 Volumprozente; gesteigerte Temperatur verengt die Explosionsgrenze in steigendem Mafse.

Als anstatt feuchter Gase mit Phosphorpentoxyd getrocknete zur Anwendung kamen, zeigten Wasserstoff u. Methan kein wesentlich verändertes Verhalten; Kohlenoxyd büfste seine Explosionsfähigkeit, den bekannten Verss. Dixon's entsprechend, vollständig ein.

Nimmt man an, dafs der hemmende Einflufs der an der Reaktion nicht teilnehmenden Gase darauf zurückzuführen sei, dafs die entwickelte Verbrennungswärme nicht hinreicht, um die benachbarten Gasmoleküle auf die zur Verb. nötige Anfangstemperatur zu bringen, so müfste erhöhte Anfangstemperatur die Explosionsgrenzen in regelmäfsiger Weise verschieben, welche aus der spezifischen Wärme der Gase u. der Wärmeentwickelung bei der Reaktion berechenbar is; es zeigten sich jedoch zwischen Rechnung u. Versuch sehr erhebliche Abweichungen. (ZP. **7.** 485—99. 8/5. Chem.-techn. Lab. Karlsruhe.) Nernst.

Orme Masson, *Eine Folgerung aus der Theorie gasähnlicher Lösungen.* Wie von Ref. betont (**89**. II. 677), besteht zwischen dem Vorgange der Verdampfung u. Auflösung weitgehende Analogie; der Dampftension eines Stoffes, d. h. dem Partialdrucke des vergasten Stoffes in einem mit ihm in Berührung befindlichen Gasraume, entspricht die „*Lösungstension*", d. h. der osmotische Druck des gelösten Stoffes in seiner gesättigten Lsg. Diese Analogie sucht Vf. weiter zu führen, indem er den Temperaturpunkt, bei welchem zwei Fll. in jedem Verhältnisse mischbar werden, mit dem kritischen Punktè reiner Fll. vergleicht und sie als „*kritische Lösungstemperatur*" bezeichnet. Die weitere Verfolgung dieses Gedankens führt zwar zu keinen neuen Ergebnissen, aber immerhin zu einer anschaulicheren Betrachtung der scheinbar so komplizierten Verhältnisse bei gegenseitiger Lsg. zweier Fll. Bei Anilin u. W. liegt die kritische Lösungstemperatur bei 167°; hier werden beide Fll. in jedem Verhältnisse mischbar, während darunter bei passend gewähltem Gewichtsverhältnisse stets Schichtenbildung eintritt.

Der F. eines festen Körpers in Berührung mit einer Fl. mufs stets tiefer liegen als sein wahrer, weil er beim Schmelzen stets von der Fl. lösen wird, wodurch nach den bekannten Gesetzen der F. sinkt. (ZP. **7**. 500—10. 8/5. Melbourne.) NERNST.

W. Ramsay, *Einige Ideen über Lösung.* Es wäre interessant, zu untersuchen, ob ebenso, wie die „Isobaren" der Fll. u. Gase gerade Linien sind, so auch der osmotische Druck bei beliebiger, aber konstanter Konzentration eine lineare Funktion der Temperatur sein wird. — Bekanntlich ist ein wenn auch nicht realisierbarer Weg denkbar, um auch unterhalb der kritischen Temperatur ein Gas kontinuierlich in eine Fl. zu verwandeln; es wird dieser Weg, von dem nur die beiden Enden teilweise realisierbar sind, durch die VAN DER WAALS'sche geschlängelte Kurve dargestellt. Vf. wirft nun die Frage auf, ob nicht auch ein kontinuierlicher Übergang von Lösungsmittel zu Lösungsmittel denkbar wäre, d. h. ein Weg, mittels dessen man aus einem Gemisch zweier Lösungsmittel auch unterhalb der „kritischen Lösungstemperatur" (s. o. MASSON) die eine Fl. entfernen könnte, ohne dafs Schichtenbildung eintritt, um schliefslich zur reinen zweiten Fl. zu gelangen. Das eine Ende dieses Weges ist offenbar in den übersättigten Lsgg. realisiert; möglicher Weise entspricht dem zweiten Ende der Zustand des Sirups. (ZP. **7**. 511—13. 8/5. [12/2.] London.) NERNST.

F. Wald, *Notiz über die Adhäsion beim Gefrierpunkte.* Bekanntlich nimmt man an, dafs Eis u. W. beim F. gleichen Dampfdruck haben, weil sie andernfalls nicht nebeneinander bestehen könnten. Vf. macht nun darauf aufmerksam, dafs diese Schlufsweise nicht bindend ist, und dafs es denkbar wäre, dafs trockenes Eis einen niedrigeren Dampfdruck besäfse als feuchtes; wenn man nämlich annimmt, dafs Eis vom W. benetzt wird, letzteres also z. B. in einer kapillaren Röhre aus Eis gehoben würde, so müfste aus einer Wasserfläche zu einer im gleichen Niveau befindlichen trockenen Eisfläche W. hinüberdestillieren, letztere also kleineren Dampfdruck besitzen. (ZP. **7**. 514—17. 8/5.) NERNST.

E. Budde, *Über den toten Raum der Chloral-Soda-Reaktion. Nach Versuchen von E. Budde und F. Neesen.* Die Erscheinung des toten Raumes bei der Rk. zwischen Soda und Chloralhydrat besteht bekanntlich darin, dafs dort, wo das Reaktionsgemisch an Luft grenzt, anscheinend kein Chlf. gebildet wird; über dem Chlf.-Nebel tritt eine eigentümlich geformte, klare Schicht auf, deren Tiefe von der Ordnung eines Millimeters ist, der sogenannte „tote Raum". Nach der Annahme von LIEBREICH, welcher diese Erscheinung zuerst beobachtet hat, sollte eine freie Oberfläche im stande sein, die Reaktionsfähigkeit der Moleküle auf solche Entfernungen hin zu beschränken, was jedoch gegen alle bisherigen Vorstellungen über die Kleinheit der molekularen Oberflächenkräfte spricht.

Vf. giebt für das beobachtete Phänomen folgende Erklärung. Wenn man annimmt, dafs Emulsionen einen besonderen Kapillaritätskoeffizienten, also eine besondere mittlere Oberflächenspannung besitzen, so erklären sich zunächst die *charakteristischen Formen*, welche der tote Raum anzunehmen vermag (vgl. die Figg. **89**. I. 775—77). Die Oberfläche des toten Raumes bildet mit dem Glase des Gefäfses in fast allen Fällen einen konstanten Randwinkel von ungefähr 150°, welche der Konstanz der Randwinkel bei Kapillaritätsphänomenen entspricht. Bei der Feinheit des Chlf.-Nebels können die Molekularanziehungen grofs genug werden, um eine derartige Oberflächenspannung zu erzeugen, und wenn die hierdurch bedingten Kapillaritätskräfte auch sicherlich sehr klein sind, so wird ihre Wirksamkeit durch den Umstand aufserordentlich gefördert, dafs die Dichteunterschiede zwischen Emulsion u. klarer Fl. ebenfalls sehr klein sind. Leider erwies es sich als technisch unthunlich, derartige Emulsionen durch mechanisches Vermischen künstlich zu erzeugen und so die Bedingungen für das zu stande kommen eines Randwinkels zu verwirklichen.

Die *Entstehung* des toten Raumes denkt sich Vf. folgendermafsen: Die Rk. geht zwar in dem ganzen Reaktionsgemisch mit gleicher Stärke vor sich und führt zu einer Bildung von Chfl., welches zunächst in Lsg. bleibt. Aus den Schichten, welche der freien Oberfläche zunächst liegen, verdunstet das gelöste Chfl., so dafs eine Ausscheidung nur im Inneren erfolgen kann; die Grenze des toten Raumes ist durch den Punkt gegeben, woselbst Diffusion nach oben und Verdunstung das Chfl. ebenso schnell fortschafft, als es durch Diffusion von unten und Neubildung ersetzt wird. Das auch in der im toten Raume befindlichen klaren Fl. Rk., und zwar in annähernd gleicher Stärke stattgefunden hat, wurde durch Unters. eines abpipettierten Teiles von jenem u. eines Filtrates der übrigen Fl. erwiesen; in beiden trat nämlich bei vergleichbaren Verhältnissen nach der gleichen Zeit Bildung eines Chfl.-Nebels ein. Die von Liebreich gegen die Annahme derartiger Verdunstung angeführten Gründe sucht Vf. sämtlich zu widerlegen; ebenso weist Vf. nach, wie sich die von Liebreich zur Stütze seiner Anschauungen zusammengestellten hydrodynamischen Versuche ohne die Annahme erklären lassen, dafs unter der freien Oberfläche einer Flüssigkeit die molekulare Beweglichkeit vermindert sei. (ZP. **7**. 586—600. 5/6.)

Nernst.

E. Heilborn, *Zusammenstellung der bisher ermittelten kritischen Daten der Flüssigkeiten.* In einer Anzahl Tabellen findet man die bisherigen experimentellen Angaben und theoretischen Berechnungen der obigen Gröfsen nebst vollständigem Litteraturnachweise zusammengestellt. (ZP. **7**. 601—13. 5/6. Breslau.) Nernst.

Schreber, *Siedepunkt von Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen, besonders eines Gemisches von Glycerin und 10%igem Ammoniak.* Mit bezug auf die neuerdings wieder entstandene Kontroverse über die Ritsert'sche Glycerinprobe des Arzneibuches für das Deutsche Reich III (vergl. J. Lüttke **91**. II. 91; E. Ritsert **91**. II. 91), setzt Vf. die Vorgänge beim Sd. einer Fl. ausführlich auseinander u. zeigt, dafs man den K. von Fll. nur an der Temperatur der Dämpfe messen darf. Bei Gemischen von Fll. ist der Vorgang des Verdampfens ungleich komplizierter als bei einfachen Fll., weil zu den Kohäsionskräften der gleichartigen Moleküle die Adhäsionskräfte der ungleichartigen kommen. Ist die Kohäsion gröfser als die Adhäsion, so mischen sich die Fll. nicht, u. ihre Spannungen addieren sich. Ist zweitens die Adhäsion bis zu einer gewissen Anzahl der Moleküle in der Volumeinheit gröfser als die Kohäsion, und kommen mehr Moleküle der zweiten Art in der Volumeinheit vor, ist ihre gegenseitige Entfernung also kleiner, so wiegt die Kohäsion wieder vor. Die Fll. lassen sich nur in begrenzten Verhältnissen mischen, u. die Spannkraft des Gemisches liegt in der Nähe der Spannkraft der flüchtigeren

Fl. Drittens kann die Adhäsion bei allen Mengenverhältnissen gröſser als die Kohäsion sein, d. h. die Fll. mischen sich in allen Verhältnissen. Die Spannkraft der aus ihnen entwickelten Dämpfe liegt alsdann zwischen den Spannkräften der einzelnen Fll., ist aber abhängig vom Mengenverhältnis der einzelnen gemischten Fll. — Ein Gemisch von Glycerin u. 10%iger NH_3-Fl. gehört zu der dritten Klasse von Fl.-Gemischen. Vf. hat die Spannungen dieses Gemisches direkt nach dem Verfahren von Ure (Phil. Trans. 1818) mit dem Unterschiede beobachtet, daſs er mit Hilfe eines luftdicht schlieſsenden Stopfens das Thermometer direkt in den Dampfraum brachte. Die erhaltene Kurve schnitt die Spannung 760 mm bei 81,5°. Im geschlossenen Raume, bei Vermeidung jeden Verlustes an NH_3, liegt der K. eines Gemisches von Glycerin u. 10%iger NH_3-Fl. zu gleichen Teilen bei 81,5°. Ist der Raum nicht abgeschlossen, so werden die zuerst verdunstenden NH_3-Moleküle fortgeführt werden, es wird von neuem NH_3 verdunsten, u. man erhält schlieſslich ein Gemisch, das zum gröſsten Teile aus Glycerin besteht, seinen NH_3-Gehalt fast ganz verloren hat u. einen anderen K., als 81,5°, besitzt. Bringt man im offenen Gefäſse das Gemisch schnell zum Sd., so wird der K. desselben 81,5° nahe liegen, erhitzt man dagegen langsam, so wird der K. immer höher steigen. (ApZ. **6**. 316—17; Rostock. Physik. Inst. d. Univ.) Hefelmann.

C. Müller, *Über Einführung der Begriffe Molekularwertigkeit und Molekularkoeffizient und ihre Bedeutung für die molekulare Energie.* Durch mathematische Verfolgung der de Vries'schen Versuche gelangte Verf. zu der Beziehung, welche zwischen Molekulargewichten, Wertigkeit der Atome und isotonischen Koeffizienten besteht. Die Definition des letzteren liegt in dem Doppelverhältnis:

$$\frac{\frac{C_s}{M_s}}{\frac{C_z}{M_z}} = S,$$

worin C_s die in ‰ ausgedrückte Salpeterlsg. bedeutet, welche mit den C_z ‰igen Lsgg. der zu vergleichenden Subst. isotonisch ist. M_s ist das Mol.-Gew. des Salpeters, M_z das der zu vergleichenden Subst. S ist der Salpeterwert von de Vries, dessen dreifacher Wert $J = 3S$ bekanntlich der isotonische Koeffizient. Vf. fand, daſs $J = \frac{M}{2W}$ ist, wobei M das Mol.-Gew., W. die Molekularwertigkeit der Substanz bedeutet. Als *Molekularwertigkeit* bezeichnet Vf. die Summe der Wertigkeiten der das Molekül bildenden Atome. Für Dextrose, $C_6H_{12}O_6$, z. B. ergiebt sich $J = \frac{180}{2(6 \times 4 + 12 \times 1 + 6 \times 2)} = \frac{180}{2 \times 48} = 1,88$.

Diese Zahl ist genau das Mittel aus den de Vries'schen empirisch gewonnenen Daten. Aus der Formel Vfs. ergeben sich als weitere Schlüsse, daſs isomere und polymere Substanzen denselben isotonischen Koeffizienten, dieselbe molekulare Gefrierpunkts- u. Dampfdruckerniedrigung ergeben. Die Forderung ist erfüllt für Formaldehyd, Essigsäure, Milchsäure u. Dextrose.

Um J von der momentan in Erscheinung tretenden Kraftäuſserung des Moleküls unabhängig hinzustellen, schlägt Vf. vor, diese Zahl als Koeffizient der freien Energie des Moleküls zu bezeichnen, doch empfiehlt er gleichzeitig als kurzen Ausdruck für: $\frac{M}{2W}$ *Molekularkoeffizient* zu setzen. (PCH. **30**. 341—42. [4/6.* Pharm. Ges. Berlin.].) Hefelmann.

W. Louguinine, *Verbrennungswärmen einiger organischer Säuren.* (An. [6.] **23**. 179—231; C. **88**. 775. 1457. 1501; **89**. I. 566.) Arendt.

Berthelot und **Matignon**, *Thermische Untersuchungen über die Camphenreihe.* Vff. machen die folgenden Angaben über das thermische Verhalten dieser Verbb.

1. *Terebenthen*:

$C_{10}H_{16}$ flüssig + 28 O = 10 CO_2 + 8 H_2O + 1488,6 Cal. c. V. + 1490,8 Cal. c. D.
C_{10} (Diamant) + H_{16} = $C_{10}H_{16}$ flüssig + 4,2 Cal.; — 5,2 Cal. Gas.

2. *Citren*, $C_{10}H_{16}$. Verbrennungswärme + 1471,1 Cal. bei konst. Vol., + 1473,3 Cal. bei konst. Druck. Bildungswärme + 21,7 Cal., wenn das Prod. flüssig, + 12,2 Cal., wenn dasselbe gasförmig ist. Die Verbrennungswärme ist nahe gleich der Summe der von STOHMANN bestimmten Verbrennungswärme des Cymols (+ 1401,6) u. der des Wasserstoffs (+ 69°), woraus folgt, daſs bei Vereinigung von Cymol mit Wasserstoff zu Citren keine Wärmeentwickelung stattfinden würde. Dieselbe Rk. ist also sehr verschieden, von der Bildung des Äthylenhydrürs (und analoger Hydrüre) aus Äthylen und Wasserstoff, welches eine wirkliche exothermische Verb. bildet, die durch direkte Synthese realisierbar ist. Citren und seine Isomeren sind also nicht wirkliche Hydrüre der Cymole u. gehören der aromatischen Reihe nicht an, aber sie verwandeln sich in diese Reihe, wie auch im allgemeinen die Verbb. der fetten Reihe, um so leichter, als die Umwandlung in dem vorliegenden Falle einer thermischen Erscheinung gleich Null entspricht, die sich auch, wie in dem Falle des Terebenthens, bis zu einer Entwickelung von 18 Cal. steigern kann.

3. *Camphen*. Verbrennungswärme + 1466,9 Cal. bei konst. Vol., + 1467,8 Cal. bei konst. Druck. Bildungswärme für $C_{10}H_{16}$ kryst. + 22,8 Cal. Citren u. Camphen haben also beide dieselben Bildungswärmen von ungefähr 22 Cal., während das Terebenthen im flüssigen Zustande unter Entwickelung von 4,2 Cal. gebildet wird. Seine Umwandlung in das Citren entwickelt also 17,5 u. in das Camphen 18,6 Cal., ungefähr dieselbe Zahl. Dieser Energieverlust ist sehr beträchtlich, denn er überschreitet denjenigen, welcher der Vereinigung zweier Moleküle in ein einziges durch Polymerisation entspricht, z. B. bei der Umwandlung von Amylen in Diamylen (11,8 Cal. flüssig). Diese groſse Wärmeentwickelung entspricht indes weder einer Polymerisation, noch Änderung der chemischen Funktion, sondern einer Zunahme der Stabilität des Systems. Das Molekulargewicht bleibt identisch, aber die Bindungen werden enger und bestimmter, kurz, diese Wärme stellt eine Energiereserve dar, welche in dem Terebenthen angehäuft ist, und welche sich zerstreut in dem Augenblicke, wo dasselbe in den Zustand von Citren oder Camphen übergeht. Diese Zerstreuung von Energie soll nun durch Unters. der Chlorhydrate dargethan werden:

4. *Camphenchlorhydrat*, $C_{10}H_{16}$.HCl. Verbrennungswärme:

$C_{10}H_{16}$.HCl + 28 O = 10 CO_2 + 8 H_2O + HCl verd. + 1467,6 c. V. + 1469,8 c. D.
C_{10} + H_{17} + Cl = $C_{10}H_{17}$Cl krystallisiert + 64,5 Cal.
C_{10} + H_{16} + HCl Gas = $C_{10}H_{17}$Cl krystall. + 42,5 „
$C_{10}H_{16}$ krystall. + HCl Gas = $C_{10}H_{16}$.HCl kryst. + 21,7 „

Der analoge Wert für die Bildung von Amylenchlorhydrat ist:

C_5H_{10} flüssig + HCl Gas = C_5H_{10}.HCl flüssig + 17,6 Cal.

5. *Terpilenchlorhydrat*, $C_{10}H_{16}$.2 HCl. Dasselbe wurde aus Citren dargestellt, es ist bekanntlich optisch inaktiv. Die den vorigen entsprechenden Werte sind hier: Verbrennungswärme + 1465,5 Cal. bei konst. Vol., 1467,7 bei konst. Druck. Bildung aus den Elementen, + 105,9 Cal., aus C_{10} + H_{16} + 2 HCl + 61,9 Cal., aus flüssigem Citren, $C_{10}H_{16}$ + 2 HCl Gas, + 40,2 Cal. Die Hälfte der letzteren Zahl oder 20,1 Cal. entspricht der Fixierung von 1 Äq. HCl, u. dieser Wert liegt dem für die Bildungswärme des Camphenmonochlorhydrats (+ 21,7) sehr nahe. Die durch den einwertigen und zweiwertigen KW-stoff entwickelte Wärme ist also der fixierten HCl ungefähr proportional.

6. *Terebenthenchlorhydrat*, krystallisiert, $C_{10}H_{16}$.HCl, durch Einw. von HCl auf Terebenthen dargestellt. Verbrennungswärme + 1467 Cal. bei konst. Vol., + 1469,2 Cal. bei konst. Druck. Bildung aus den Elementen, + 65,1 Cal., aus $C_{10}H_{16}$ + HCl,

+ 43,1 Cal. Das ist nahezu dieselbe Bildungswärme wie für das Camphenchlorhydrat. Bildung aus flüssigem Terebenthen, $C_{10}H_{16}$ + HCl Gas, + 38,9 Cal. Die im letzten Falle entwickelte Wärme ist nahezu die doppelte der Bildungswärme des Camphenchlorhydrats, nämlich + 21,7 Cal. In dem Falle des Terebenthens setzt sich aber die Wärme aus zwei Vorgängen zusammen. Der eine Teil entspricht der Änderung des Typus von Terebenthen in Camphen, nämlich + 18,6 Cal. nach der Verbrennungswärme (vgl. oben), der andere Teil entspricht der Bildung des Chlorhydrats, nämlich + 38,9 — 18,6 = + 20,3 Cal. Die Übereinstimmung dieses Wertes mit der direkt bestimmten Verbindungswärme von Camphen und HCl, + 21,7 Cal., bestätigt diese Hypothese.

Vff. untersuchen nun die direkte Rk. von HCl-Gas auf Citren und Terebenthen genauer. Dieselbe ist deshalb schwierig festzustellen, weil sie nicht augenblicklich erfolgt. Anfangs schnell, verlangsamt sie sich mehr u. mehr, so dafs die Beobachtung des Endpunktes schwer ist. Aufserdem sind die entstandenen Chlorhydrate nicht wie bei Camphen einheitlich, sondern es bilden sich mehrere Isomere, von denen einige flüssig sind, so dafs das Auftreten von krystallisierten Chlorhydraten nur gegen das Ende der Operation eintritt u. immer partiell bleibt.

7. *Sättigung von Citren mit HCl-Gas.* Die Sättigung verläuft langsam, die anfangs rasche Verb. verlangt zuletzt immer mehr und mehr Zeit, so dafs zuletzt die beobachtete Wärme das gleichzeitige Prod. einer einfachen Gaslsg. und einer eigentlichen Verb. ist, namentlich wenn man 1 Äq. HCl. überschreitet. Die Sättigung mit dem ersten Äq. HCl entwickelt + 18,7 Cal. Um die Bildungswärme des Dichlorhydrats mit der des Monochlorhydrats zu vergleichen, bestimmten Vff. die Lösungswärme des krystall. Dichlorhydrats in Citren zu — 4,6 Cal. Nach den obigen Bestimmungen (unter 5) entwickelt:

$$C_{10}H_{16} \text{ flüssig} + 2\,HCl\,Gas = C_{10}H_{16}.2\,HCl \text{ kryst.} \qquad + 40{,}2 \text{ Cal.}$$

Man sieht also, dafs die Bildung des in Citren gelösten Dichlorhydrats + 40,2 — 4,6 = + 35,6 Cal. entwickeln würde. Die Vereinigung des zweiten Äq. HCl mit dem Monochlorhydrat im flüssigen Zustande entwickelt also + 35,6 — 18,7 = + 16,9 Cal., eine Zahl, die der ersten sich nähert, aber geringer ist. Im kryst. Zustande erhält man + 21,5 Cal. Diese Werte stimmen mit dem aus der Verbrennung abgeleiteten überein.

8. *Sättigung von Terebenthen mit HCl-Gas.* Man erhält zum Schlusse gleichzeitig ein kryst. u. ein flüssiges Chlorhydrat, die Wärmeentwickelung von + 28,3 Cal. entspricht diesen beiden Verbb. zusammen. Die Lösungswärme des krystall. Monochlorhydrats in Terebenthen beträgt — 0,7 bis — 0,8 Cal. Diese Zahl ist klein und zeigt, dafs die grofse Wärmeentwickelung, welche bei der Sättigung zum Schlusse während der Krystallisation stattfindet, nicht wesentlich durch diese bedingt ist. Wegen der Menge der entwickelten Wärme mufs man auch eine besondere Änderung des molekularen Zustandes annehmen, um den Überschufs + 28,3 — 21,7 = + 6,3 Cal. über die Bildung des Camphenchlorhydrats aus Camphen (vgl. unter 4) zu erklären. Dieser Überschufs entsteht aus der Umwandlung des Terebenthens in Camphen. Wäre dieselbe vollständig, so würde der Überschufs bis auf + 18 Cal. steigen, indes verwandelt sich nur ein Teil des Terebenthens in Camphenchlorhydrat, der Rest bildet isomere Chlorhydrate von verschiedenem Typus. Der Augenblick, wo die Bildung des Camphenchlorhydrats beginnt, zeigt sich sehr deutlich durch die grofse Wärmeentwickelung von + 36,7 Cal., während des letzten Teils des successiven Sättigungsversuches von Terebenthen mit HCl oder von + 41,2 Cal. bei einem zweiten Vers. Diese Zahlen liegen + 38,9 Cal. nahe, welche aus der Verbrennungswärme abgeleitet wurde (vgl. unter 6). (Cr. **112**. 1161—70. [25/5.*].) SACHSSE.

W. Timofejew, *Lösungswärme und Löslichkeit einiger Körper im Methyl-,*

Äthyl- und Propylalkohol. Vf. hat vor kurzem (**91.** II. 13) auf eine Gesetzmäßigkeit zwischen Lösungswärme u. Löslichkeit einiger organischer Säuren in den drei Alkoholen aufmerksam gemacht, die sich dahin aussprechen läßt, daß molekulare Löslichkeit und Lösungswärme im umgekehrten Sinne sich ändern. Vf. hat jetzt diese Verss. mit Quecksilberchlorid, Jodkadmium, Harnstoff u. Naphtalin fortgesetzt. Die obige Gesetzmäßigkeit, daß die molekulare Löslichkeit zunimmt, wenn die Lösungswärme abnimmt, trifft aber nur bei Jodkadmium u. Naphtalin zu, für das Quecksilberchlorid nur unter gewissen Temperaturbedingungen u. für den Harnstoff gar nicht. (Cr. **112.** 1223—25. [25/5.*].) Sachsse.

Organische Chemie.

L. Duparc u. **A. Le Royer**, *Untersuchung der Krystallformen einiger organischer Verbindungen. Mit 28 Holzschnitten.* 1. *Tetrachloraceton* + 4 aq. $CHCl_2$—CO—$CHCl_2$ + 4 aq., F. 48—49°. Die triklinen Krystalle sind durch das Vorwalten von 001 tafelförmig; a : b : c = 0,9398 : 1 : 1,6824; bc = 100° 2′; ac = 95° 42′; ab = 122° 28′.

2. *Tetrachloracetoncyanhydrin*, $\frac{CHCl_2}{CHCl_2}>C<\frac{OH}{CN}$, F. 112—114°. Der Typus der monoklinen Krystalle wird durch 001 u. 110 bestimmt; a : b : c = 0,8300 : 1 : 0,6892; ab = 105° 32′.

3. *Monobromtoluidin*, $C_6H_3BrCH_3NH_2$ (1 . 2 . 5). An den rhombischen Krystallen ist 011, 021 u. 110 im Gleichgewicht entwickelt; a : b : c = 0,6363 : 1 : 0,8717.

4. *Gallussäuremethylester*, $C_6H_2\equiv(OH)_3$—$COOCH_3$. Die monoklinen Krystalle weisen 001 vorwaltend, aber auch 111 u. 1Ī1 stark entwickelt auf; a:b:c = 1,3498 : 1 : 1,2217; ac = 108° 44′.

5. *Dichlorphtalsäureäthylester.* An den monoklinen Krystallen lassen sich zwei Typen unterscheiden, je nachdem 110 u. 011 oder Ī01 vorherrscht; a:b:c = 0,7780 : 1 : 1,0290; ac = 96° 5′.

6. *Methylphtalimid*, $C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}C{=}N{-}CH_3\\ >O\\ CH_2\end{array}\right.$, F. 120°. Da die Krystalle nur aus 110 u. 001 bestehen, so läßt sich auch nur a : b = 1,0751 : 1 bestimmen; ac = 114° 40′.

7. *p-Dichlorterephtalsäurechlorid*, $C_6H_2Cl_2<\frac{COCl}{COCl}$ (1 . 4), F. 81°. An den monoklinen Krystallen herrschen 110, 100 u. 001 vor; Ī01 ist nicht immer u. stets klein entwickelt; a : b : c = 1,8450 : 1 : 2,4024; ac = 101° 55′.

8. *Diphensäureäthylester*, $\begin{array}{l}C_6H_4{-}COOC_2H_5\\ C_6H_4{-}COOC_2H_5\end{array}$. Die durch 001 u. 110 bestimmten monoklinen Krystalle tragen stets noch 10Ī; a : b : c = 1,3096 : 1 : 1,1061; ac = 113° 16′.

9. *Benzophenondicarbonsäureäthylester*, $\left\langle\begin{array}{l}C_6H_4{-}COOC_2H_5\\ >CO\\ C_6H_4{-}COOC_2H_5\end{array}\right.$. Der Typus der monoklinen Krystalle ist durch 100 u. 001 bestimmt; a : b : c = 1,0686 : 1 : 1,4678; ac = 104° 2′.

10. *Lakton der Benzhydrodicarbonsäure*, $\begin{array}{l}C_6H_4<\frac{CO}{C}>O\\ C_6H_4<COOH\end{array}$—H. Da die monoklinen Krystalle nur aus 110, 001 u. 010 bestehen, so läßt sich auch nur a : b = 0,9198 : 1 bestimmen; ac = 119° 58′.

11. *Hydroxylmethylendiphenylenoxyd*, $CH_2\langle\begin{smallmatrix}C_6H_3-OH\\ >O\\ C_6H_4\end{smallmatrix}$, F. 142°. Die rhombischen Krystalle bilden zweierlei Typen, je nachdem von den allein entwickelten Formen 001 u. 111 die eine oder andere vorherrscht; a : b : c = 0,8577 : 1 : 1,9633.

12. *Dimethylsuccinylphenylhydrazin*, $\begin{smallmatrix}(CH_3)_2=C-CO\\ H_2=C-CO\end{smallmatrix}>N-NHC_6H_5$, F. 131°. Der Typus der monoklinen Krystalle wird durch 110, 100 u. 011 im Gleichgewicht bestimmt; a : b : c = 1,0552 : 1 : 0,8299; ac = 99° 57′.

13. *Tribromparatoluylbenzylketon*, $C_{15}H_{11}OBr_3$. Unter den triklinen Formen bedingen 001, 010 u. 100 den Typus; a : b : c = 1,6846 : 1 : 1,2518; bc = 111° 24′, ac = 85° 6′; ab = 115°.

14. *Chinolinallyljodid*, $C_9H_7N<\begin{smallmatrix}C_3H_5\\ J\end{smallmatrix}$, F. 177,5°. Die nur aus 110 u. 001 bestehenden monoklinen Krystalle führen zu a : b = 2,2653 : 1; ac = 114° 37′.

15. *Tetrachlor-δ-dichlornaphtalin*, $C_{10}H_6Cl_2Cl_4$. An den triklinen Krystallen herrscht 001 vor; a : b : c = 0,8807 : 1 : 1,1216; bc = 93° 15′; ac = 115° 2′; ab = 119° 20′.

16. *Naphtalindicarbonsäureäthylester*, $C_{10}H_6<\begin{smallmatrix}COOC_2H_5\\ COOC_2H_5\end{smallmatrix}$, F. 61°. Die monoklinen Krystalle sind aus 001, 111 gebildet; a : b : c = 1,0574 : 1 : 3,0767; ac = 90°.

17. *Tetrahydronaphtalindicarbonsäuremethylester*, $C_{10}H_4<\begin{smallmatrix}COOCH_3\\ COOCH_3\end{smallmatrix} + 4H$. Da die monoklinen Krystalle nur aus 100, 110, 001 gebildet sind, konnte auch nur a : b = 2,3421 : 1 bestimmt werden; ac = 126° 51′.

18. *Tetrahydronaphtalindicarbonsäureäthylester*, $C_{10}H_4<\begin{smallmatrix}COOC_2H_5\\ COOC_2H_5\end{smallmatrix} + 4H$. Die monoklinen Krystalle bestehen aus denselben Formen wie diejenigen der vorigen Nummer, deshalb konnte auch hier nur a : b = 1,1729 : 1 bestimmt werden; ac = 107° 19′.

19. *o-Oxybenzylidenanilin*, $C_6H_5-N=CH-C_6H_4OH$, F. 50,5°. Rhombische Krystalle, bisweilen Zwillinge, mit stark vorherrschendem 001; a : b : c = 0,4586 : 1 : 2,1922

20. *Naphtolsulfonsaures Natrium*, α′α′. Die Messungen der monoklinen Krystalle mit vorwaltendem 001 führen zu a : b : c = 1,9194 : 1 : 4,1174; ac = 96° 24′.

21. *Naphtolsulfonsaures Calcium*, αα′, $C_{10}H_6SO_3OCa + 2H_2O$. An den triklinen Krystallen ist 001 vorwaltend, $\bar{1}$11 u. 010 etwas weniger entwickelt; a : b : c = 0,9695 : 1 : 1,0234; bc = 64° 18′; ac = 105° 58′; ab = 96° 52′.

22. *Naphtolsulfonsaures Kupfer* αα′. An den rhombischen Krystallen herrscht 100 vor; a : b : c = 1,1588 : 1 : 1,6658.

23. *Oxynaphtoësäuremethylester*, $C_{10}H_6<\begin{smallmatrix}OH\\ COOCH_3\end{smallmatrix}$. Die nach 001 tafelförmigen Krystalle sind triklin mit a : b : c = 1,0654 : 1 : 1,6091; bc = 108° 26′; ac = 98° 24′; ab = 102° 36′.

24. *Methylacetanilid*, $C_6H_5-N<\begin{smallmatrix}CH_3\\ COCH_3\end{smallmatrix}$, F. 101°. An den rhombischen Krystallen herrscht 010 vor; a : b : c = 0,3953 : 1 : 0,8494.

25. *Äthylacetanilid*, $C_6H_5N<\begin{smallmatrix}C_2H_5\\ COCH_3\end{smallmatrix}$, F. 54°. An den rhombischen Krystallen sind 001, 011 und 201 im Gleichgewicht entwickelt; a : b : c = 0,8405 : 1 : 1,000. Wickel (ZKr. **11.** 81) hatte 0,8401 : 1 : 1,0064 gefunden.

26. *Propylacetanilid*, $C_6H_5N<\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2-CH_3\\ COCH_3\end{smallmatrix}$. Da die monoklinen Krystalle

aus 001, 110 u. 100 bestehen, so läfst sich neben ac = 101° 56′ nur a:b = 1,3264:1 bestimmen.

27. *Acetyldiphenylamin (Phenylacetanilid)*, $C_6H_5-N<^{C_6H_5}_{COCH_3}$, F. 99°. An den rhombischen Krystallen herrschen 110 u. 101 vor; a : b : c = 0,7831 : 1 : 2,1861.

Mit Ausnahme des Propylacetanilids krystallisieren die unter den letzten Nummern aufgeführten Substitutionsprodd. des Acetanilids rhombisch und für dies selbst hat Bücking (ZKr. **1**. 304) dasselbe nachgewiesen. Die Vff. machen darauf aufmerksam, dafs sich auch die Axenverhältnisse einander nähern, wenn man für Methylacetanilid a mit c vertauscht u. c mit 5 multipliziert u. für Äthylacetanilid c verdoppelt. Man erhält dann:

Acetanilid:	a : b : c = 0,8488 : 1 : 2,0670;
Methylacetanilid:	a : b : c = 0,8494 : 1 : 1,9765;
Äthylacetanilid:	a : b : c = 0,8405 : 1 : 2,0000;
Phenylacetanilid:	a : b : c = 0,7831 : 1 : 2,1861.

(BMfr. **14**. 34—58. 3/5. [12/2.*] Genf. Min. Lab. d. Univ.) Nies.

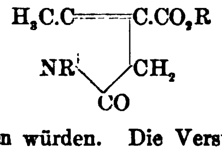
A. E. Tutton, *Krystallographisch-chemische Untersuchungen aus dem Royal College of Science zu London. Mit sechs Figuren.* 1. *Das Calciumsalz der neuen optisch aktiven Glycerinsäure*, $Ca(C_3H_5O_4)_2.2H_2O$. P. J. Frankland u. W. Frew haben entdeckt, dafs glycerinsaures Calcium durch Einw. des Bacillus ethaceticus optisch aktive (rechtsdrehende) Glycerinsäure liefert. Eine Lsg. des Calciumsalzes dieser aktiven Glycerinsäure dreht die Polarisationsebene merkwürdiger Weise nach links. Aus wss. Lsg. erhaltene Krystalle des Salzes waren monoklin, hemimorph, indem sich 111 und 011 nur auf der rechten, $\bar{1}\bar{1}1$ und $\bar{2}\bar{1}1$ nur auf der linken Seite der Symmetrieebene vorfanden. Es wurde gefunden: a : b : c = 1,4469 : 1 : 0,6694; ac = 69° 6′. $2V_{aLi}$ = 34° 56′; $2V_{aNa}$ = 35° 28′; $2V_{aTl}$ = 36° 16′. Die Doppelbrechung ist positiv.

2. *Aconitin*, $C_{33}H_{45}NO_{12}$, F. 188,5°. Die durchsichtigen Prismen von schwach gelblicher Farbe sind rhombisch mit a : b : c = 0,5456 : 1 : 0,3885. Die positiv doppeltbrechende Substanz mit $\rho < v$ ist durch eine sehr grofse Dispersion ausgezeichnet. $2E_{Li}$ = 47° 0′; $2E_{Na}$ = 56° 10′; $2E_{Tl}$ = 65° 5′.

3. *Anilidoisonitrosoaceton.* Der Körper, $CH_3-\underset{\underset{NC_6H_5}{\parallel}}{C}-CH=NOH$ wurde von F. Klingemann durch Vermischen der alkohol. Lsgg. gleicher Moleküle von Isonitrosoaceton und Anilin erhalten, F. 180—181°. Die rotbraun gefärbten Krystalle sind teils tafelförmig nach 010, teils prismatisch nach c, rhombisch und geben a : b : c = 0,7504 : 1 : 0,5627. Die Doppelbrechung ist negativ mit $\rho < v$. $2E_{Li}$ = 35° 10′; $2E_{Na}$ = 41° 40′; $2E_{Tl}$ = 45° 40′. (ZKr. **19**. 174—82. 9/6. London.) Nies.

William Orren Emery, *Über die Einwirkung von Ammoniak und Anilin auf α-Acetoglutarsäureäther.* Da Acetbernsteinsäureäther mit NH_3 oder Aminbasen α-Amidoäthylidenbernsteinsäureäther bildet, welche leicht in Laktame der Formel I

I



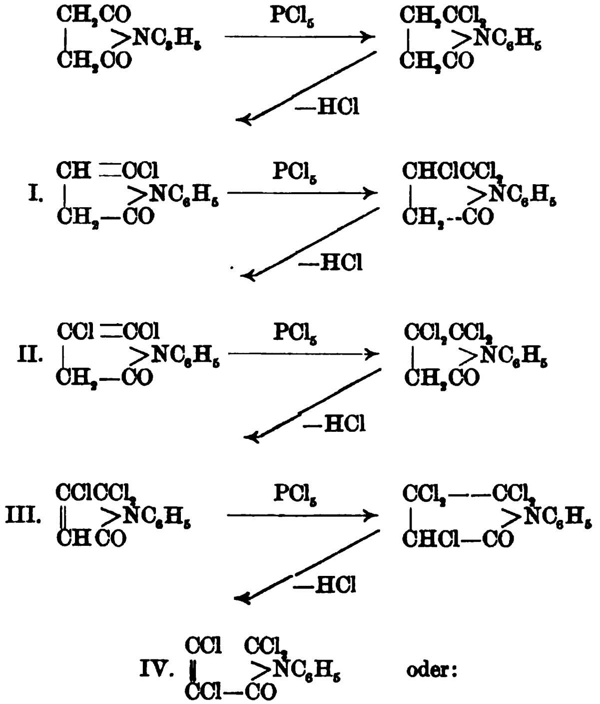
übergehen (**90**. II. 996), so war es wahrscheinlich, dafs wenn aus NH_3 oder Aminbasen und α-Acetglutarsäureäther ähnliche Amidoderivate, α-Amido-α-äthylidenglutarsäureäther, erhalten würden, in welchen der Amidorest sich zu der einen Carboxylgruppe in der δ-Stellung befindet, diese noch leichter Laktame bilden würden. Die Versuche ergaben aber, dafs nur aus der Einw. von NH_3 und Anilin auf den Ä. Laktame erhalten werden konnten; Alkylamine reagieren zwar leicht mit dem Äther; es gelang aber nicht, die entstehenden Prodd., deren K. wenig von dem des unveränderten Ä. abweicht, zu isolieren.

Das aus NH_3 und α-Acetoglutarsäureäther entstehende Produkt bildet weifse Krystalle vom F. 156° u. ist ll. in Chlf., wl. in Ä. Die Zus. ist $C_9H_{13}NO_3$, so dafs der Körper als das *Laktam des α-Amido-α-äthylidenglutarsäureäthers* aufgefafst werden kann. Das mit Anilin aus dem Äther entstehende Produkt hat die Zus. $C_{15}H_{17}NO_3$, bildet weifse Krystalle vom F. 196—197° u. ist ll. in Chlf., wl. in Ä.; auch diese Verb. ist als ein *Laktam*, u. zwar als das des *α-Phenylamido-α-äthylidenglutarsäureäthers* aufzufassen. (AmCh. **13**. 351—54. Bonn.) BODLÄNDER.

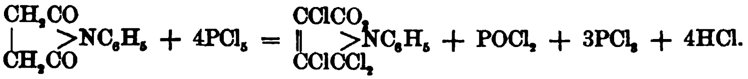
Richard Anschütz, *Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Imide zweibasischer Säuren.* (Erste Abhandlung.) **Richard Anschütz** u. **Charles Beavis**, *Über Dichlormaleïnanilchlorid.* Vff. haben sich hauptsächlich mit der Einw. von PCl_5 auf Succinanil beschäftigt. Nach KAUDER (Jpr. [N. F.] **31**. 17) bildet sich Dichlormaleïnanil nach folgender Gleichung:

$$C_2H_4(CO)_2NC_6H_5 + 3PCl_5 = C_2Cl_2(CO)_2NC_6H_5 + PCl_3 + 4HCl.$$

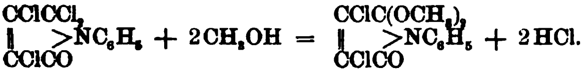
Da KAUDER Dichlormaleïnanil aus dem Reaktionsprod. durch aufeinander folgendes Behandeln mit W. u. A. erhalten hat, so ist die Präexistenz desselben im Reaktionsprod. nicht nachgewiesen. Die Rk. verläuft wahrscheinlich wie folgt:



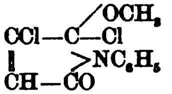
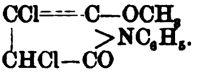
Dichlormaleïnanilchlorid



Dichlormaleïnanilchlorid, $C_4Cl_4O.NC_6H_5$. Farblose Krystalle, F. 123—124°, K_{11}. 179°, ll. in Chlf., CS_2 u. Aceton. Bei Einw. von sd. W. entsteht das Dichlormaleïnanil KAUDER's. Mit Alkoholen bildet es glatt Dichlormaleïnanildialkyläther:



Dichlormaleïnanildimethyläther, $C_4Cl_2(OCH_3)_2O.NC_6H_5$, prismatische Nadeln, F. 110°. Bildet mit sd., HCl-haltigem CH_3OH Dichlormaleïnanil. — *Dichlormaleïnanildiäthyläther*, $C_4Cl_2(OC_2H_5)_2O.NC_6H_5$, weifse glänzende Prismen, F. 96—97°. Setzt sich noch leichter in Dichlormaleïnanil um. — Dichlormaleïnanilchlorid ist sehr reaktionsfähig. — Aus 1 Mol. Succinanil u. 3 Mol. PCl_5 entsteht ein Prod., das mit CH_3OH die krystallinische Verb. $C_{11}H_9Cl_2NO_2$, F. 91°, liefert, der vielleicht die Konstitution:

 zukommt, oder die Formel: 

Die Entscheidung steht noch aus. (A. **263**. 156—63. 3/4. Bonn. Chem. Inst. d. Univ.)

HEFELMANN.

George M. Beringer, *Was ist Aristol und wie wird es dargestellt?* Bei der Untersuchung des von den Elberfelder Farbenfabriken in den Handel gebrachten *Aristols*, dessen Eigenschaften beschrieben werden, ergiebt sich ein Verlust von 6,48 % bei Erhitzung auf dem Wasserbade, welcher Verlust hauptsächlich auf Abgabe von Krystallwasser zurückgeführt wird. Die durch Verbrennung mit Ätzkalk vorgenommene Jodbestimmung im frischen Aristol ergab 41,87 % Jod; das durch Reduktion des Aristols mit Zinkstaub in einer Lösung von alkohol. Kali erhaltene jodfreie Produkt giebt keine Rk. mit Eisenchlorid und ist hauptsächlich ein, wenn auch unreines Dithymol. Unter der Annahme, dafs das Aristol ein wasserhaltiges Dijodthymol von der Formel $C_{20}H_{24}O_2J_2 + 2H_2O$ sei, müfste dasselbe enthalten 6,14 % W. u. 41,96 % Jod, was mit den Ergebnissen der Analyse übereinstimmt.

Die von MESSINGER und VORTMANN (**89**. II. 749) gegebenen Vorschriften für die Darstellung von Aristol scheinen keiner fabrikmäfsigen Anwendung fähig zu sein, weil dabei zu viel Jod verloren geht. Nach des Verfassers Vorschlag wird Aristol durch Zufügung von JAVELLE'scher Lauge zu einer Lsg. von 15 g Thymol, 20 g Natron, 6,35 g Jod und 8,3 g JK bereitet. Es wurden 29 g Aristol erhalten, das in seinen Eigenschaften mit dem Aristol des Handels übereinstimmt. Die theoretische Ausbeute beträgt 29,285 g. Das Thymol mufs frei von *Thymen* sein, weil sonst neben Aristol Jodoform entsteht, welches dem Produkt beigemengt bleibt. Man kann das Thymol reinigen, indem man es mit etwas Benzin behandelt; dabei geht allerdings auch etwas Thymol in Lösung, welches aber aus dem Benzin wiedergewonnen werden kann.

Wenn nicht genügende Mengen Jod bei der Rk. angewandt werden, entsteht neben Aristol ein Chlorsubstitutionsprod. des Dithymols und ein solches kann auch bei Zufügung von JAVELLE'scher Lauge zu einer alkalischen Lsg. von Thymol dargestellt werden. (Meeting of the Philadelphia College of Pharmacy. [17/3.*]; AmPh. April; PTr. [3.] **1094**. 1135—36.)

BODLÄNDER.

O. Döbner, *Über die Bildung inaktiver Weinsäure durch Oxydation des Phenols mit Permanganat.* Vf. hat (**90**. II. 443) gezeigt, dafs durch Oxydation ungesättigter Säuren, R.CH : CH.CH : CH.COOH, durch Permanganat bei niederer Temperatur Traubensäure und ein Aldehyd entsteht. Da Traubensäure auch durch Oxydation von Fumarsäure entsteht, Maleïnsäure aber unter gleichen Verhältnissen inaktive Weinsäure liefert, so kann man schliefsen, dafs die in den oben erwähnten ungesättigten Säuren anzunehmende Kette CH.CH : COOH dieselbe Atomlagerung hat wie Fumarsäure. Vergleicht man die Formel der Maleïnsäure (I) u. Fumarsäure (II) mit KEKULÉ's Benzolformel (III):

I	II	III
CH.COOH	CH.COCH	CH.CH : CH
COOH.CH	CH.COOH	CH.CH : CH,

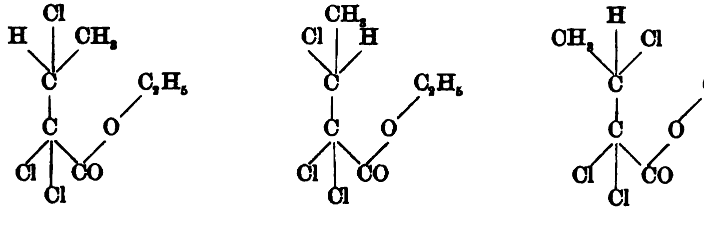
so mufs man durch Oxydation von Benzolderivaten inaktive Weinsäure erwarten. In der That liefert Phenol, nach des Vfs. Verfahren oxydiert, neben Oxalsäure inaktive Weinsäure. Analog wird übrigens durch Oxydation von Brenzkatechin durch salpetrige Säure Carboxytetronsäure, d. h. Dioxyweinsäure, gewonnen. Nach der Prismen- u. der Diagonalformel läfst sich die Spaltung von Phenol in Oxalsäure u. inaktive Weinsäure kaum erklären. (B. **24.** 1753—57. 8/6. [15/5.] Halle. Universitätslaborat.)

Wagner.

A. Haller u. **A. Held**, *Chloracet- und Cyanacetessigester. Synthese der Citronensäure.* (An. [6.] **23.** 145—78. — C. **90.** II. 995 u. **91.** I. 18.) Arendt.

A. Michael u. **O. Schultheſs**, *Untersuchungen über Alloisomerie.* I. *Zur Kenntnis der Halogenentziehung bei organischen α-β-Halogensäureäthern.* Als Stütze der van't Hoff-Wislicenus'schen Hypothese benutzte J. Wislicenus die Halogenentziehung mittels Zinks aus mehrfach substituierten Bromalkylen, u. ging dieser Forscher bei seinen Verss. von der Annahme aus, dafs nur in den Konfigurationen mit Halogenatomen in plansymmetrischer Stellung durch Halogenentziehung eine ungesättigte Verb. entstehe, sowie, dafs aus zwei alloisomeren Polyhalogenverbb. wirklich zwei ungesättigte Derivate entstehen würden (**89.** I. 183. 414). Bei den Verss. zur Prüfung dieser Annahme studierten Vff. die Einw. von Zink auf die Äther der α-β-Halogensäuren bei einer 25° nicht überschreitenden Temperatur, so dafs ein der obigen Theorie nicht entsprechender Verlauf der Rk. nicht dem Einflusse der Wärme u. der Bild. von Bromwasserstoff zugeschrieben werden kann. Die Resultate sind folgende: 1. α-β-Dibrompropionsäureäther giebt sowohl in alkoh. als auch in äther. Lsg. mit Zinkspänen *Akrylsäureäthyläther.* Rk. der erhaltenen äther. Lsg. neutral. Bei Anwendung von absolutem Ä. ist Zn bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einw., u. erfolgt letztere bei Zusatz von etwas W. 2. α-β-Dibrombuttersäureäther (K. 110,5—111° bei 21 mm, Öl, unl. in W.) liefert mit Zinkspänen in äther. Lsg. den gewöhnlichen *Crotonsäureäther* (K. 138—143°), aus diesem durch Verseifung *Crotonsäure* (F. 72°). Allocrotonsäure wurde nicht beobachtet. 3. Dibrombernsteinsäureäther wird in äther. Lsg. durch Zink unter Bild. von *Fumarsäureäther* in fast quantitativer Menge entbromt. Maleïnsäure konnte nicht nachgewiesen werden. 4. Allodibrombernsteinsäureäther liefert in feuchtem Ä. mit Zink ebenfalls *Fumarsäure*, resp. deren Ä. in fast quantitativer Menge, während nach der van't Hoff-Wislicenus'schen Hypothese Maleïnsäureäther entstehen sollte. 5. Citradibrombrenzweinsäureäther (K. 164° bei 22 mm; aus Citraconsäureäthyläther u. Brom in äther. Lsg. bei Tageslicht) giebt durch Halogenentziehung mittels Zink nicht Citraconsäureäther, sondern *Mesaconsäure*, resp. deren Äther in sehr guter Ausbeute; desgleichen liefert der Itadibrombrenzweinsäureäther (K. 158° bei 19 mm, farbloses Öl) nicht Mesacon-, sondern allein *Itaconsäure.* 6. Die Einw. von Zink auf α,β-Trichlorbuttersäureäthyläther, von welchem folgende Konfigurationen möglich sind:

1. 2. 3.



ergab die Bild. von α-Chlorcrotonsäure (F. 99°), u. konnte hierbei keine Spur Allo-α-chlorcrotonsäure nachgewiesen werden. Letztere Säure sollte aber aus obiger Konfiguration 2, welche nach der WISLICENUS'schen Annahme als bevorzugt erscheint, entstehen. — Vff. ziehen aus der Unters. den Schluſs, daſs man bei chemischen Unterss. auf dem Gebiete der „geometrischen Chemie" kein zu groſses Vertrauen auf die Folgerungen der VAN'T HOFF-WISLICENUS'schen Hypothese setzen darf. — Hinweisend auf die Arbeit von LIEBERMANN (**91.** I. 976), welche bei den Äthern der Zimmt- u. Allozimmtsäure fast das gleiche Resultat ergab, stellen Vff. als Regel auf, daſs durch Halogenentziehung von alloisomeren Dihalogensäureäthern stets zum allergröſsten Teile der Ä. der am schwersten schmelzbaren ungesättigten Säure entsteht. (Jpr. [2.] **43.** 587—96. 25/5. [Mai.].) WACHTER.

W. Vaubel, *Über das vorwiegende Auftreten von Äthern statt der Allenkohlenwasserstoffe aus den entsprechenden Halogenverbindungen und alkoholischer Kalilauge.* Von den verschiedenen Methoden zur Darst. des *Allens*, $CH_2:C:CH_2$, erscheint jene von GUSTAVSON u. DEMJANOFF, welche diesen Kohlenwasserstoff durch Einw. von mit A. vermischtem Zinkstaube auf das Dibrompropylen, $CH_2:CBr.CH_2Br$, erhielten, als die empfehlenswerteste. Bei dem Versuche, das Allen aus den Allylhalogenverbb. durch Behandeln mit alkoh. Kalilauge darzustellen, entsteht zwar zunächst dasselbe, setzt sich aber zum Teil mit A. zu *Allyläthyläther* um, z. B.:

$$C_3H_5Br + KOH = C_3H_4 + KBr + H_2O$$
$$C_3H_4 + C_2H_5OH = C_3H_5O.C_2H_5.$$

Letztere Umsetzung erfolgt aber nur bei Ggw. von Ätzkali u. trat z. B. beim Erhitzen von Allen u. Äthylalkohol im zugeschmolzenen Rohre für sich nicht ein. Es genügt demnach zur Bild. eines Ä. nicht, daſs ein ungesättigter Kohlenwasserstoff u. ein A. vorhanden ist, sondern ist hierzu alkoh. Kalilsg. erforderlich. Zusammengefaſste sonstige Resultate: 1. Bei der Zers. von Alkylhalogenverbb. mit alkoh. Kalilsg. oder Natriumalkoholat entsteht immer erst ein Kohlenwasserstoff, u. daraus unter Umständen ein Ä. 2. Bei der Zers. von Alkylhalogenverbb. mit schon vorhandener doppelter Bindung zweier Kohlenstoffatome durch alkoh. Kalilauge wird immer ein Kohlenwasserstoff mit dreifacher Bindung entstehen, wenn auch die Bild. eines solchen mit zweimaliger Doppelbindung möglich gewesen wäre; z. B.:

$$CH_2:CBr.CH_3 + KOH = CH \vdots C.CH_3 + KBr + H_2O.$$

3. Bei der Zers. von Halogenverbb. mit schon vorhandener doppelter Bindung zweier Kohlenstoffatome, welche einen Kohlenwasserstoff mit zweimaliger doppelter Bindung erwarten lassen, entsteht dieser zwar zunächst, setzt sich dann aber zum gröſsten Teile mit alkoh. KOH zu einem Ä. um (s. o. ALLEN). Ausgenommen ist der Fall, daſs der Ä. zur Klasse der tertiären Ä. gehört, indem hierbei der gesamte Kohlenwasserstoff unverändert bleibt. So entsteht *Tetramethylallen*, $(CH_3)_2C:C:C(CH_3)_2$, durch Zers. des aus Isobutyron erhaltenen Chlorides, $(CH_3)_2CH.CCl_2.CH(CH_3)_2$, mit alkoh. Kalilsg. 4. Das Allen u. seine Homologen, sowie diejenigen Ä., welche sich aus denselben durch Anlagerung von A. bilden können, geben mit Merkurisalzen eine weiſse Fällung, was für das Allen, Tetramethylallen u. den Äthylallyläther nachgewiesen ist. (B. **24.** 1685—95. 8/6. [22/5.] Gieſsen. Lab. des Prof. NAUMANN.)

WACHTER.

Rudolf Jahoda, *Über einen im Thran vorkommenden stickstoffhaltigen Körper.* W. FAHRION hatte jüngst mitgeteilt (**91.** I. 902), daſs er weder in gereinigten Thranen, noch in mechanisch gereinigtem Degras N-haltige Verbb. aufgefunden habe, u. daſs N-Verbb. im Degras lediglich als Verunreinigungen des abgepreſsten Degras anzusprechen seien.

Vf. hält diese Ansichten für irrige, da er sowohl in Thranen wie im Degras stets eine

N-Verb. von derselben Zus. nachweisen konnte. Zur Abscheidung dieses Körpers benutzte Vf. folgenden Gang: Thran oder Degras wurde mit KOH-Lsg. verseift, die verd. Seifenlösung filtriert, mit NaCl versetzt u. aufgekocht; nach längerem Stehen scheidet sich die Seife der gewöhnlichen Fettsäuren, als eine feste Kruste obenauf schwimmend, ab. Diese wird abgehoben, wieder aufgelöst u. der Vorgang wiederholt. Es hinterbleibt eine schwarz gefärbte Lsg. u. zum Teil am Boden des Gefäfses schwarze Seife, welche mit verd. H_2SO_4 zers. wurde. Der auf diese Weise abgeschiedene Körper hat ein zähes, harzartiges Aussehen (von Jean „harzartige Substanz" genannt) u. bleibt nach dem Auskochen mit W. u. Erschöpfen mit PAe. im Soxhlet-App. N-haltig. Fast unl. in W., Ä., Bzl. u. PAe., l. sich derselbe leicht in A. u. Eg. Zus. der aus Thran erhaltenen Verb. 68,05; 68,02% C, 7,95; 7,55% H u. 3,39% N. Bildet mit Br ein Additionsprod. der Zus. 48,92% C; 5,33% H; 21,76% Br u. 2,10% N. Bei der Oxydation der Verb. mit $KMnO_4$ bildete sich aus verschiedenen Fraktionen eine Verb. derselben Zus.; 64,34; 64,08% C; 7,56; 7,23% H; 4,28% N entsprechend $C_{18}H_{25}NO_5$. — Vf. weist noch darauf hin, dafs Gautier u. Mourgues (Cr. **107**. 110. 254. 626. 743) im Leberthran mehrere N-Basen nachgewiesen haben: Butylamin, Amylamin, Hexylamin, Dihydrolutidin, Morhuol, Morhuinsäure, $C_9H_{13}NO_3$ u. a. m., wenn diese Basen auch nur kleine Bruchteile von Prozenten ausmachen. Die gröfsere Menge der N-haltigen Verbb. im Degras scheint auf eine Anreicherung dieser beim Sämischprozesse scheinbar unwesentlichen Substanz hinzudeuten. Aus einem Thunfischthran erhielt Vf. einmal 15% davon. Die Ansicht Eitner's, dafs sich diese Verb. aus Thran durch Berührung mit der Haut bilde u. als „gerbende Substanz" anzusehen sei, entbehrt nach dem Vf. jeder Begründung. (ZAng. 1891. 325—26.)

Hefelmann.

Paul C. Freer, *Die Konstitution aliphatischer Ketone und die Einwirkung von Natrium auf Aceton.* Geuther stützte die Annahme, dafs der Acetessigäther die Konstitution $CH_3.C(OH):CH.CO_2.C_2H_5$ besitze, auf die Entstehung von Dioxyterephtalsäureäther aus Dibromacetessigäther. Dafs ersterer zwei Hydroxylgruppen enthält, ist kein Beweis dafür, dafs der nicht substituierte Acetessigäther eine solche haben mufs, weil bei Einführung der beiden Bromatome in denselben das echte Keton sich in einen ungesättigten A. verwandelt haben kann. Gegen die Annahme von Geuther hat Wislicenus geltend gemacht, dafs der Acetessigester leicht durch Natriumamalgam zu β-Oxybuttersäure reduziert wird, während die entsprechende ungesättigte Säure, die Crotonsäure, nicht angegriffen wird. Die als Ketone bezeichneten Körper zeigen, wie der Vf. an der Tetrinsäure, deren Konstitution nach Michael (**88**. 1202) und Cornelius (**88**. 1347) $\begin{array}{l}CH_2.CO.C(CH_3)H.CO\\ |\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |\\ O\text{————————————}\end{array}$ ist, nachweist, gegen naszierenden Wasserstoff ein sehr verschiedenes Verhalten; die Tetrinsäure, die mit 1 Mol. Phenylhydrazin ein Hydrazon bildet, wird durch naszierenden Wasserstoff nicht angegriffen, sie giebt mit Alkalien leicht Salze, und das Natronsalz setzt sich mit Jodäthyl nicht in den Äthyläther um. Dieser Äther wurde erst aus dem Silbersalz als ein in W. unl. Öl vom K_{50}. 176—178° erhalten, welches sich in Alkalien unter Verseifung löst. Mit Essigsäureanhydrid bildet die Tetrinsäure in der Wärme ein Acetylderivat, $C_7H_8O_9$, K_{58}. 178—179°. In diesen Rkk. unterscheidet sich die Tetrinsäure vom Acetessigäther, welcher leicht reduziert wird, mit Acetylchlorid kein Acetylderivat bildet, u. dessen Natriumsalz leicht mit Jodäthyl reagiert. Man mufs annehmen, dafs die Tetrinsäure eine Hydroxylgruppe enthält, der Acetessigäther dagegen die Carbonylgruppe.

Beim Natriumacetessigäther dagegen scheint es dem Vf. wahrscheinlich, dafs das Natrium nicht an C, sondern an O gebunden sei, welcher in dieser Verbindung als Hydroxylsauerstoff fungiere, und führt als Grund dafür die Rk. von Michael an, wonach Chlorkohlensäureäther mit Natriumacetessigäther unter Abspaltung von NaCl

u. Entstehung der Verbindung $\begin{matrix} H_3C.C.O.CO_2.C_2H_5 \\ H_5.C_2O_2.CH \end{matrix}$ reagiere, in der man die Gruppe $CO_2.C_2H_5$ als an O gebunden betrachten müsse. In ähnlicher Weise hat der Vf. gemeinsam mit Higley (vgl. das nachstehende Referat) aus Natriumaceton und Chlorkohlensäureäther den Körper $\begin{matrix} H_3C \\ H_2C \end{matrix}$>CO.$CO_2.C_2H_5$, erhalten u. Zedel aus Acetylaceton u. Chlorkohlensäureäther den Körper $\begin{matrix} CH_3.C:CH.CO.CHO \\ O.CO_2.C_2H_5 \end{matrix}$. Dagegen ist in den Alkylderivaten des Acetessigesters das Alkyl zweifellos an C gebunden, u. man mufs mit Michael (a. a. O.) annehmen, dafs bei deren Entstehung Zwischenprodd. auftreten. — Dafs Acetessigäther u. dessen Natriumderivat verschiedene Konstitution besitzen, geht aus dem Verhalten beider gegen Zimmtsäureäther hervor, mit dem nur das Natriumderivat ein Additionsprodukt bildet.

Aceton giebt ebenso wie Acetessigäther ein Natriumderivat (**90**. II. 46 u. 869), über dessen Darst. und Unters. der Vf. noch einige Einzelheiten mitteilt. Auch für diese Natriumverb. ist es durch die nachstehende Untersuchung von Higley u. dem Vf. wahrscheinlich, dafs das Na an O gebunden ist. Das freie Aceton enthält aber vermutlich die CO-Gruppe, oder es ist vielleicht im stande, auch mit der Gruppe —COH═C— in Rk. zu treten. (AmCh. **13**. 308—22. Univ. of Michigan.) Bodl.

Paul C. Freer u. **George O. Higley**, *Die Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Acetonnatrium.* Natrium wurde mit wasserfreiem Äther und Aceton in einer Atmosphäre von Wasserstoff versetzt, bis alles Metall gelöst war, und dann wurde tropfenweise Chlorkohlensäureäther zugefügt. Nach 2 Stdn. ist die Rk. beendet, bei der sich NaCl ausscheidet. Man fügt W. zu, trennt die äther. Schicht von der wssr., trocknet die erstere u. entfernt den Ä. Es bleibt ein nach wiederholter Destillation u. anderweitiger Reinigung bei 128—129° sdd. farbloses Öl zurück, welches unl. in W., in jedem Verhältnis in A. u. A. l. ist u. einen angenehmen, fruchtartigen Geruch besitzt. Das Öl reagiert nicht mit Phenylhydrazin u. wird bei Erhitzung mit HCl im zugeschmolzenen Rohre in CO_2, A. u. Aceton zerlegt. Der Gehalt an C stimmt gut mit der angenommenen Formel des Körpers $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix}$>CO.$CO_2.C_2H_5$ überein, der Gehalt an H ist zu grofs; die DD. ist die für die Formel berechnete.

Der Körper ist mit dem Acetessigäther isomer u. unterscheidet sich von ihm dadurch, dafs er nicht mit Phenylhydrazin reagiert u. mit Ferrichlorid keine Färbung giebt. Mit Brom entstehen keine Additionsprodd., und dies könnte gegen die Anwesenheit einer Doppelbindung geltend gemacht werden, wenn nicht auch andere ungesättigte Verb. mit sehr stark negativen Komponenten, wie z. B. der Dicarbontetracarbonsäureäther, das gleiche Verhalten zeigten. (AmCh. **13**. 322—26. Univ. of Michigan.) Bodländer.

W. Vaubel, *Über Acetonkali und Acetonnatron.* Beim Erhitzen von Aceton mit festem Ätzkali im Reagensrohre scheidet sich nach etwa 5 Min. an der Oberfläche der Fl. ein krystallin. Körper aus. Derselbe, wegen der bald erfolgenden Zers. schnell aus der Fl. entfernt, wird von dem überschüssigen Aceton durch Absaugen, Trocknen zwischen Filtrierpapier u. Behandeln mit Lg. befreit u. hierauf über Schwefelsäure getrocknet. Das so erhaltene *Acetonkali*, KOH + $CH_3.CO.CH_3$ (weifses, sehr hygroskopisches Pulver, verliert leicht Aceton), zeigt, mit welcher Leichtigkeit Aceton in der Form von „Krystallaceton" in eine Verb. eintritt. — Das noch nicht untersuchte *Acetonnatron* zers. sich anscheinend noch leichter als die Kaliumverb. (Jpr. [2.] **43**. 599—600. 25/5. [Mai.] Giefsen.) Wachter.

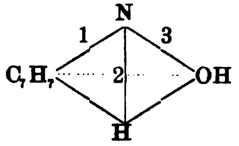
Max Passon, *Über Alkylierungen sekundärer und primärer Basen mit alkylschwefelsaurem Kalium.* Nach einem von Ladenburg gefundenen Verfahren hat Vf. n-Methylconiin, Dipropylmethylamin, Dipropyläthylamin, Diäthylmethylamin,

dargestellt. *n-Methylconiin*, $C_9H_{19}N$, fl., leichter als W., K. 175,5°, $C_9H_{19}N.HCl$, Nadeln aus A., F. 188—189°, ll. in W. u. A., übt ähnliche physiol. Wirk., wie das auch sonst ähnliche Coniinchlorhydrat, $C_9H_{19}N.HAuCl_4$, gelbe Nadeln, F. 78°, $(C_9H_{19}N)_2H_2PtCl_6$, sll. in W., nl. in Ä., A., F. 158—160°; *Dipropylmethylamin*, $(C_3H_7)_2NCH_3$, K. 117°, $[(C_3H_7)_2NCH_3]H_2PtCl_6$, orangerote Nadeln aus W., $(C_3H_7)_2NCH_3HCl$, hygroskopisch; *Dipropyläthylamin*, $(C_3H_7)_2NC_2H_5$, K. 132—134°, wl. in W., $[(C_3H_7)_2NC_2H_5]_2H_2PtCl_6$, ll. in W., wl. in Ä., A., $(C_3H_7)_2N.C_2H_5.HAuCl_4$, Nadeln, zll. in W., F. 96°; *Diäthylmethylamin*, $(C_2H_5)_2NCH_3$, K. 63—65°, sll. in W., $(C_2H_5)_2NCH_3.HCl$, sehr zerfliefslich, $(C_2H_5)_2NCH_3.HAuCl_4$, gelbe Nadeln, zll. in W. (B. **24**. 1678—82. 8/6. [23/5.] Breslau. Univ.-Lab.) WAGNER.

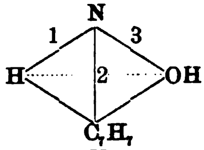
L. Hartung, 6. *Zur Kenntnis des Hexamethylenamins.* Verss. zur Aufklärung der Konstitution des Hexamethylenamins ergaben bis jetzt folgende Resultate: 1. Das Amin zerfällt durch Kochen mit Salzsäure in Ammoniak, Formaldehyd und Methylamin. 2. Starke Salpetersäure wirkt auf eine Eg.-Lsg. des Hexamethylenamins sehr lebhaft unter Entwickelung von Stickoxydul; die Lsg. enthält Ammoniak u. Methylamin. 3. Durch Einleiten von salpetriger Säure in die Eg.-Lsg. des Amins erfolgt Entw. von Stickstoff u. Stickoxyd u. Ausscheidung eines weifsen, amorphen Körpers, der sich mit Kalilauge unter Abgabe von Ammoniak u. Methylamin zerlegt. — Die regelmäfsige Bildung von Methylamin ist für die Beurteilung der Konstitution des Amins wichtig. 4. SO_2 wirkt: a. auf eine h. absol.-alkoh. Lsg. des Amins unter Abscheidung eines weifsen Körpers der Zus. $C_6H_{11}N_3SO_3$; b. auf eine Bzl.-Lsg. des Amins unter Bild. des Körpers $C_6H_{12}N_4.SO_2$ (gleiche Moleküle der Agenzien), verliert bei 60—70° die Hälfte von SO_2. 5. 2 Mol. Amin u. 1 Mol. Monochloressigäther liefern bei 100° unter Austritt von A. eine Verb. $C_{14}H_{28}ClN_8O$, welche ebenfalls bei Einw. in h. alkoh. Lsg. entsteht. (Jpr. [2.] **43**. 597—98. 25/5. [Mai.] Leipzig. Lab. von E. v. MEYER.) WACHTER.

Robert Behrend und **Ernst König**, *Über Alkylderivate des Hydroxylamins (2. Mitteilung)* (vgl. BEHREND u. LEUCHS **90**. II. 7). β-Benzylhydroxylamin sollte nach den Hypothesen von AUWERS u. MEYER, von BEHREND u. von HANTZSCH u. WERNER in zwei verschiedenen Formen existieren können. Trotzdem der Körper nach drei verschiedenen Methoden dargestellt worden ist, haben sich Verschiedenheiten nicht herausgestellt. Alle drei Körper besitzen entweder dieselbe Konstitution, oder stellen eine Verb. gleicher Teile der beiden Isomeren dar, wie die Traubensäure aus gleichen Teilen Rechts- u. Linksweinsäure besteht. Um letztere Frage zu entscheiden, haben Vff. versucht, die Basen durch Kombination mit optisch aktiven Säuren zu trennen. Ebenso wie bei den analogen Verss. von KRAFT (B. **23**. 2780) ergab sich ein negatives Resultat. — Im zweiten Teile der Abhandlung suchten Vff zu entscheiden, ob etwa und welche der beiden enantiomorphen Modifikationen (Formeln I u. II) vorliege:

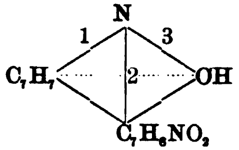
I



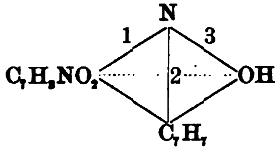
II



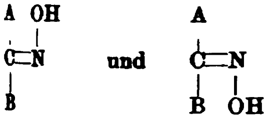
III



IV



und führten zu diesem Zwecke p-Nitrobenzyl an Stelle des (I) an N gebundenen H ein, um zu einem β-Benzylnitrobenzylhydroxylamin (III) zu gelangen, dessen stereochemisch Isomeres (IV) entstehen mufste, wenn man auf ganz analoge Weise, wie das β-Benzylhydroxylamin, β-Nitrobenzylhydroxylamin darst. und in dieses Benzyl einführt. BEHREND u. LEUCHS (l. c.) führten diese Synthese bereits mit einem β-Nitrobenzylamin aus, das aus α-Benzyl-β-nitrobenzylhydroxylamin durch Spaltung mit HCl gewonnen war. Um β-Nitrobenzylamin in analoger Weise, wie das β-Benzylhydroxylamin zu gewinnen, stellten Vff. zunächst β-Dinitrobenzylhydroxylamin dar, oxydierten dieses zu dem Nitrobenzyläther des Isonitrobenzaldoxims und führten letzteren durch hydrolytische Spaltung in β-Nitrobenzylhydroxylamin über. Das daraus erhaltene Nitrobenzylbenzylhydroxylamin war sowohl identisch mit der von BEHREND u. LEUCHS aus Nitrobenzylhydroxylamin, als auch mit der aus Benzylhydroxylamin dargestellten Base. Daraus ergiebt sich, dafs, wenn die beiden als enantiomorph angenommenen Formen nicht identisch sind, bereits im Benzyl-, bez. Nitrobenzylhydroxylamin beide Formen in gleicher Menge vorhanden sind. Auch dem Einwand, dafs die durch die beiden Formeln angedeuteten Verschiedenheiten sich nicht notwendig in einem differenten physikal. Verhalten zu äufsern brauchen, begegnen Vff., indem sie zeigen, dafs die beiden, aus Benzylhydroxylamin einerseits und aus Nitrobenzylhydroxylamin andererseits gewonnenen Basen sich auch bei der Oxydation qualitativ u. quantitativ völlig gleich verhalten. β-Benzylhydroxylamin, sowie die entsprechende Nitroverb. bestehen demnach aus gleichen Teilen der beiden enantiomorphen Komponenten, wenn man eine Umlagerung bei den betr. Rkk. ausschliefst, sowie eine etwaige zweite Modifikation des Benzylnitrobenzylhydroxylamins. — Unter der Annahme, dafs auch die nicht direkt mit einander verbundenen Atome sich gegenseitig anziehen, existieren zwei verschiedene Oxime:



So lange die Trennung der beiden als enantiomorph angenommenen Formen nicht gelungen ist, sind dieselben als identisch zu betrachten.

I. 1. *Weinsaure Salze des β-Benzylhydroxylamins.* Das saure Tartrat, F. 117°, ist ll. in A. Krystalle rhombisch: a : b : c = 0,3561 : 1 : 0,2475 (A. FOCK) b{010}∞P̆∞; m = {110}∞P und q = (011)P̆∞. Konnte nicht in verschiedene Krystalle getrennt werden; das neutrale Tartrat, verfilzte Nadeln, F. 125—130°, swl. in A. Beide Tartrate lieferten optisch inaktives Benzylisobenzaldoxim, F. 81—82°. — 2. *Mandelsaures β-Benzylhydroxylamin,* Nadeln, F. 115—118°. Lieferte dasselbe Prod. wie die Tartrate.

II. *Vergleichende Untersuchung des β-Benzylnitrobenzylhydroxylamins und des β-Nitrobenzylbenzylhydroxylamins.* 1. *β-Di-p-nitrobenzylhydroxylamin,* $(C_7H_6NO_2)_2NOH$, kleine gelbliche Krystalle, F. 157—158°; asymmetrisch: a = {100}∞P̄∞; b = {010}∞P̆∞, c = {001}0P und o = {1̄1̄1}, P. — 2. *p-Nitrobenzyliso-p-nitrobenzaldoxim,* $C_6H_4NO_2—CH—N—C_7H_6NO_2$ (mit O-Brücke zwischen CH und N), mikr. verfilzte Nädelchen, F. 227 bis 228°. In sd. salzsaurer Lsg. spaltet es sich in p-Nitrobenzaldehyd u. salzsaures *β-Nitrobenzylhydroxylamin.* Die Base des letzteren schm. bei 120—125°, nicht bei 112°, wie BEHREND u. LEUCHS (l. c.) angaben. 1-Nitrobenzyl-2-benzylhydroxylamin zeigte dieselben Eigenschaften wie 1-Benzyl-2-Nitrobenzylhydroxylamin; beide ergaben monosymm. Krystalle. HBr-Salze: a : b : c = 1,8053 : 1 : 1,7024; β = 86° 19′. m = {110}∞P; r = {1̄01}+P̄∞ und s = {101}P̄∞, u. gleich l. HCl-Salze. — 3. *Benzyliso-p-nitrobenzaldoxim,* $C_6H_4NO_2—CH—N—C_7H_7$ (mit O-Brücke zwischen CH und N), F. 118°. Mit HCl gespalten,

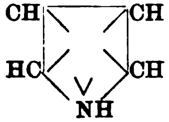
liefert es p-Nitrobenzaldehyd u. salzsaures Benzylhydroxylamin. Entsteht auch aus beiden Komponenten oder durch Oxydation von 1-Benzyl-2-nitrobenzylhydroxylamin neben einer bei 93—94° schm. Verb. Letztere besteht aus Benzylisonitrobenzaldoxim u. Nitrobenzylisobenzaldoxim. *Nitrobenzylisobenzaldoxim* wird erhalten aus C_6H_5COH u. β-Nitrobenzylhydroxylaminsalz in zwei Modifikationen: Nadeln, F. 113,5—114,5°, u. sechsseitige Blättchen, F. 105—107°. Beim Schm. stellt sich scheinbar ein Gleichgewicht zwischen beiden her. — Gleiche Mengen Nitrobenzylisobenzaldoxim u. swl. Benzylisonitrobenzaldoxim vereinigen sich in alkoh. Lsg. zu den bei 93—94° schm. Blättchen, der Molekularverb. der beiden strukturisomeren Äther.

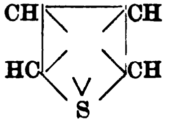
III. *Oxydation des β-Benzylhydroxylamins.* Es entsteht ein neues Isomeres der Benzaldoxime, das *Bisnitrosobenzyl*, $(C_7H_7)_2(NO)_2$, das sich sehr leicht in α-Benzaldoxim verwandeln läfst und neben dieser entsteht. Aufserdem tritt eine Verb. $C_{14}H_{18}N_2O_2$ auf, Nädelchen aus Eg., F. 197—198° (unter Zers.), swl. in Ä., A., Chlf. u. Aceton, unlösl. in Säuren u. Alkalien. Beim Kochen mit Säuren entsteht kein Hydroxylamin. — *Bisnitrosylbenzyl.* Monosymmetrische wasserhelle Krystalle; a : b : c = 0,5882 : 1 : ?; β = 70° 1', F. 128—130°; unl. in A. u. Ä.; ll. in Chlf. unl. in wss. Alkalien u. verd. Säuren. Wandelt sich beim Sd. der alkohol. Lsg. in Benzaldoxim um, α- neben β-Verb. Giebt die LIEBERMANN'sche Nitrosoreaktion. — *Nitroso-β-benzylhydroxylamin*, $C_7H_8N_2O_2$. Flache durchsichtige Prismen, F. 77—78°, ll. in A. u. Ä., swl. in W. Mit Benzylchlorid behandelt, liefert es ein *Benzylderivat*, glasglänzende Blätter, F. 59°. Die Konstitution des Nitroso-β-benzylhydroxylamins wurde nicht aufgeklärt. Beim Eintragen in Eg. zers. es sich nach der Gleichung:

$$2C_7H_8N_2O_2 = (C_7H_7NO)_2 + N_2 + H_2O + O.$$

Ähnlich wie β-Benzylhydroxylamin verhält sich β-Nitrobenzylhydroxylamin gegen HNO_2. (A. **263**. 175—223. 3/4. [11/1.] Leipzig. I. Univ-Lab.) HEFELMANN.

Eug. Bamberger, *Über die Konstitution fünfgliedriger Ringsysteme.* Dem Pyrrol u. seinen Homologen, ebenso dem Thiophen und zum Teil den Indolen fehlt die Fähigkeit, Salze zu bilden oder mit Halogenalkylen sich zu verbinden, Eigenschaften, die bei der Anwesenheit eines Elementes mit wechselnder Valenz — N u. S — eigentlich erwartet werden können. Vf. sieht die Ursache in der vorhandenen zentrischen Bindung, bei welcher die vierte u. fünfte Stickstoffvalenz, resp. die dritte u. vierte Schwefelvalenz sich an der Bild. eines zentrischen (potentiellen) Valenzsystemes beteiligen.





Da anzunehmen ist, dafs ein solches nur als hexazentrisches bestehen kann (vergl. **90**. I. 823), so stört jede Addition — auch von nur zwei Atomen Wasserstoff — das Gleichgewicht, die zentrische Bindung verschwindet u. das hydrierte Prod. kann Salze bilden, sich mit Halogenalkylen verbinden etc. (B. **24**. 1758—64. 8/6. [23/5.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

Th. Bokorny, *Stärkebildung aus Formaldehyd.* Nachdem bereits früher (**89**. II. 292) Verss. mit Methylal gute, aber nicht ganz eindeutige Ergebnisse geliefert hatten, prüfte Vf. nunmehr die Wirk. des oxymethylsulfonsauren Natrons, $CH_2.OH.SO_3Na$, welches leicht schon beim Erwärmen in Formaldehyd u. Natriumdisulfit zerfällt, u. von welchem LOEW bereits gezeigt hat, dafs es gewisse Spaltpilze ausgiebig zu ernähren u. bei Spirogyren den Stärkeverlust im Dunkeln in auffallender Weise herabzusetzen vermag. Seine Verwendbarkeit zur Stärkebildung könnte nur in der Weise

gedacht werden, dafs das bei der Zers. entstehende CH_2O zu Kohlehydrat kondensiert wird. Um die schädliche Wirkung des bei der Zers. frei werdenden Disulfites zu verhindern, setzt man der Nährstofflsg. etwas Dikalium- oder Dinatriumphosphat zu, welches das saure Sulfit in neutrales Sulfit unter gleichzeitiger Bild. von Monometallphosphat verwandelt. Als Versuchspflanze diente Spirogyra majuscula, welche Lsgg. des Na-Oxymethylsulfonates von 1 : 1000 u. sogar noch stärkere recht gut verträgt, wenn man es nicht an den nötigen Mineralstoffen fehlen läfst. Gröfsere Algenmengen wurden in Lsgg., welche neben sonstigen Mineralstoffen auch das Oxymethylsulfonat enthielten, am Lichte im CO-freien Raume der Entwickelung überlassen. Nachdem die Gefäfse fünf Tage lang bei wechselnder (meist mäfsiger) Beleuchtung gestanden hatten, ergab die Unters. riesige Stärkemassen in den Spirogyren, denen Oxymethylsulfonat zugeführt worden war, keine Stärke in den ohne Sulfonat vegetierenden Kontrollalgen. Durch anderweite Verss. wurde dieses erste Resultat bestätigt. (Bot. **9.** 103—6. 21/5.) Sachsse.

A. Freund, *Zur Kenntnis des Vogelbeersaftes und der Bildung der Sorbose.* (1. Mitteil.) (Jpr. [2.] **43.** 545—63. 25/5. — C. **91.** I. 445.) Wachter.

W. E. Stone u. Dumond Lotz, *Eine neue Quelle für Xylose.* Stone hatte gefunden (**91.** I. 533), dafs die *Maiskolben* ein sehr geeignetes Material zur Gewinnung von Pentosekohlehydraten oder „Pentanen" seien. Bei der nach einer neuen Methode zur Darst. und Bestimmung von Furfurol vorgenommenen Prüfung der Maiskolben wurden statt wie früher 12—13% Furfurol 21,89—22,36% Furfurol nachgewiesen. Die Methode, die den Vff. von Tollens u. Chalmot mitgeteilt worden ist, besteht darin, das Material mit HCl von D. 1,06 zu destillieren, das so erhaltene Furfurol mit Phenylhydrazin in Phenylfurfurazid überzuführen u. letzteres zu wägen. — Zur Extraktion der Pentosekohlehydrate wurden die gepulverten lufttrockenen Kolben mit verd. NH_3 digeriert, wobei keine gummiartigen Pentosekohlehydrate in Lösung gingen. Der Rückstand wurde dann mit einer 2%-igen Natronlauge 8 Stdn. gekocht und die Fl. von dem Rückstande abgeprefst. Durch A. wurde aus der Lösung ein gummiartiger Nd. gefällt; der, mehrmals in W. gelöst, nochmals gefällt wurde. Es blieb schliefslich eine amorphe Substanz von hellbrauner Farbe zurück, die etwas hygroskopisch war und schnell dunkelte. Die Ausbeute an diesem Körper betrug etwa 8% des angewandten Materials.

Ein Teil des Gummis wurde noch mehrmals in W. gelöst und durch A. ausgefällt, um ein aschefreies Prod. zu erhalten. Es gelang aber nur, einen Körper mit 0,76% aus Natriumsalzen bestehender Asche darzustellen, der sll. in W. ist u. sich an der Luft sehr schnell schwärzt. Bei der Destillation lieferte der Körper 40—50% Furfurol.

Die Hauptmenge des Gummis, gegen 200 g, wurde 12 Stdn. mit 2%-iger H_2SO_4 erhitzt, nach welcher Zeit 50 g amorpher unl. Substanz sich gebildet hatten. Nach der Filtration hiervon wurde mit $CaCO_3$ neutralisiert, zum Sirup eingedampft und mit der dreifachen Menge A. gekocht. Es fiel ein dunkelbrauner, geschmackloser Gummi aus, und aus dem Filtrate von diesem schieden sich bei der Konzentration dunkle Krystalle aus, die nach wiederholtem Waschen u. Umkrystallisieren weifse Krystalle von süfsem Geschmacke und starker Reduktionskraft bildeten. Nur 6 g reiner Substanz war die Ausbeute. $[\alpha]_D$ des Körpers ist 19,4—19,7°, F. des Phenylhydrazons ist 159°. Der Körper scheint mit Xylose identisch zu sein. (AmCh. **13.** 348—50. Purdue-Univ.) Bodländer.

W. E. Stone u. D. Lotz, *Xylose aus Maiskolben.* Bei der Unters. über die Verbreitung der Pentosen (oder kurz Pentane) im Pflanzenreiche (vergl. **91.** I. 313) zeigten sich namentlich die abgekörnten Maiskolben reich an diesen Körpern. Vff. versuchten, die Pentosen durch starke Alkalien auszuziehen, u. erhielten auch Xylose,

die Ausbeute war aber gering, weil, wie die nachträgliche Unters. zeigte, der gröfste Teil der Furfurol gebenden Substanzen trotz der ziemlich starken Einw. der Natronlauge in dem Materiale zurückgeblieben war. (B. **24**. 1657—58. 8/6. La Fayette. Indiana. U. S. A.) SACHSSE.

Ad. Claus, LXXXIX. *Über absolute Ortsbestimmungen durch Überführung von p-Dinitroverbindungen in Chinone.* Nachdem Vf. u. RUNSCHKE (**90**. II. 485) für das (4—6)-Dichlorderivat des m-Xylols eine absolute Ortsbestimmung dadurch erreichten, dafs die beiden im Dichlorxylol noch vorhandenen Benzolwasserstoffatome durch Nitrogruppen ersetzt, diese in Amidogruppen u. der Amidokörper in das Chinon übergeführt wurden, konnte durch weitere Verss. festgestellt werden, dafs diese Methode allgemein zum Stellungsnachweise tetrasubstituierter Benzolabkömmlinge gebraucht werden kann. Im einzelnen Falle handelt es sich nur um die Feststellung der speziellen Versuchsbedingungen. Einzelne Verss.: 1. *p-Isocymol* (Vf. u. RAPS) Das Dinitrodibromderivat wird durch Kochen (wenigstens 12—14 Stdn.) mit alkoh. salzs. Zinnchlorürlsg. oder durch gelindes Erwärmen (1—1$^1/_2$ Stde.) von 3 g desselben mit Eisenpulver (20 g) W. u. 5 Tropfen Salzsäure (mäfsig dicker Brei) zu (3—6)-Diamido-(2—5)-dibrom-p-isocymol, $(CH_3)^1(C_3H_7)i^4C_6Br_2^{2.5}(NH_2)_2^{3.6}$ (F. 105°, farblose Nädelchen, ll. in Ä., A.) reduziert. Bei der Oxydation des HCl-Salzes des letzteren mit Chromsäure scheidet sich das Dibrom-p-isocymochinon, $(CH_3)^1(C_3H_7)^4C_6Br_2^{2.5}O_2^{3.6}$ (F. 74°, hellgelbe Blättchen, resp. gelbe Prismen aus A.), direkt fest aus. SO_2 reduziert letzteres bei 100° (einige Stunden, Rohr) zu dem Hydrochinon, $(CH_3)^1(C_3H_7)i^4$ $C_6Br_2^{2.5}(OH)_2^{3.6}$ (F. 64°, weifse Blättchen). 2. *m-Cymol* (Vf. u. HERFELDT), erhalten aus p-Toluidin durch Kochen mit Eg., Zusatz von Brom, Überführen des gebildeten Acetbromtoluids in m-Brom-p-toluidin mittels NaOH, dann des letzteren in m-Bromtoluol mittels H_2SO_4 u. $NaNO_2$ u. Behandeln des m-Bromtoluols mit Na in äther. Lsg. — Derivate: a. (4—6)-Dibrom-m-cymol, $(CH_3)^1(C_3H_7)^3C_6H_2Br_2^{4.6}$ (K. 281—283°, schwere, ölige, farblose, lichtbrechende Fl.), erhalten mittels Brom u. Eisenfeile bei gewöhnlicher Temperatur unter Ausschlufs des direkten Sonnenlichtes; b. (2—5)-Dinitro-(4-6)-dibrom-m-cymol, $C_{10}H_{10}Br_2N_2O_4$ (F. 140—141°, farblose Nadeln aus A., resp. PAe.), mittels Mischung von 2 Tln. H_2SO_4 u. 1 Tl. HNO_3 (D. 1,52) unte Kühlung, enthält kein bewegliches Bromatom; c. (2-5)-Diamido-(4-6)-dibrom-m-cymol, $(CH_3)^1(C_3H_7)^3C_6Br_2^{4.6}(NH_2)_2^{2.5}$ (F. 95°, farblose Nädelchen aus A., Ä. etc., silberglänzende Blättchen durch Sublimation, unl. in W.), aus der Nitroverb. durch 15stünd. Kochen mit alkoh., salzs. $SnCl_2$-Lsg.; d. (4-6)-Dibrom-(1-3)-cymo-(2-5)-chinon, $(CH_3)^1(C_3H_7)^3C_6Br_2^{4.6}O_2^{2.5}$ (F. 32°, goldgelbe Nadeln aus Ä., swl. in h. W., ll. in A., Ä. etc., sehr empfindlich), erhalten durch Oxydation der Diamidoverb. mit Chromsäure in essigs. Lsg., Reduktion zu Hydrochinon, $C_{10}H_{12}Br_2O_2$ (F. 153—154°, farblose Nadeln aus h. A.), mittels $SnCl_2$ u. HCl u. vorsichtiger Oxydation des letzteren mit Chromsäure. — 3. *o-Cymol* (Vf. u. RAPS) (K. 182°; B. **13**. 897); Derivate: a. (4-5)-Dibrom-o-cymol, $(CH_3)^1(C_3H_7)^2C_6H_2Br_2^{4.5}$ (K. 285°, farblose ölige Fl., Geruch angenehm aromatisch); b. (3-6)-Dinitro-(4-5)-dibrom-(1-2)-cymol, $C_{10}H_{10}Br_2N_2O_4$ (F. 148°, farblose Nadeln aus h. A., unl. in W.); c. (3-6)-Diamido-(4-5)-dibrom-(1-2)-cymol, $C_{10}H_{14}Br_2N_2$ (F. 126°, weifse, glasglänzende Nädelchen, sehr empfindlich im feuchten Zustande gegen Licht u. Luft; d. (4-5)-Dibrom-(1-2)-cymo-(3-6)-chinon, $(CH_3)^1(C_3H_7)^2$ $C_6Br_2^{4.5}O_2^{3.6}$ (F. 40°, strahlig krystallin. M., vorher sattgelbes Öl, leicht zersetzlich), mittels Chromsäure (wie oben sub 2); e. (4-5)-Dibrom-(1-2)-cymo-(3-6)-hydrochinon, $C_{10}H_{12}Br_2O_2$ (F. 131°, glasglänzende Nädelchen durch Sublimation, l. in h. W., ll. in A., Ä. etc. 4. *p-Cymol* (EB. HERFELDT) aus p-Bromtoluol u. Normalpropylbromid nach der FITTIG'schen Methode. Die Synthese verläuft etwas langsamer als bei m-Cymol (s. o.); Derivate: a. (2-5)-Dibrom-p-cymol, $(CH_3)^1(C_3H_7)^4C_6H_2Br_2^{2.5}$ (K. 283—284°, schweres farbloses, lichtbrechendes Öl); b. (3-6)-Dinitro-(2-5)-dibrom-p-cymol, $(CH_3)^1(C_3H_7)^4C_6Br_2^{2.5}(NO_2)_2^{3.6}$ (F. 156—157°, farblose glasglänzende Nadeln);

c. Diamidoverb., $(CH_3)^1(C_3H_7)^4C_6Br_2^{2.5}(NH_2)_2^{3.6}$ (F. 120—121°, weifse Nädelchen); d. (2-5)-Dibrom-(1-4)-cymo-(3-6)-chinon, $(CH_3)^1(C_3H_7)^4C_6Br_2^{2.5}O_2^{3.6}$ (F. 30°, gelbe Nadeln, beständiger als die entsprechenden Chinone des m- u. o-Cymols); e. (2-5)-Dibrom-(1-4)-cymo-(3-6)-hydrochinon (F. 138—139°, farblose Nadeln). — Die erhaltenen Resultate liefern den Beweis für die Zusammengehörigkeit der drei synthetischen (Normalpropyl-)Cymole u. ferner für die Verschiedenheit des synthetischen p-Cymols von dem aus dem Campher derivierenden Camphercymol. — Die Unfähigkeit der Dinitrodibromderivate der vier Cymole, ihr Halogen unter der Einw. basischer Reagenzien gegen Hydroxyl, Amid etc. auszutauschen, obwohl o-Beziehung zwischen Br u. NO_2 vorhanden, erklärt sich aus der m-Stellung der zweiten Nitrogruppe zu den Bromatomen. 5. *o-Xylol* (W. Berkefeld.) Derivate: a. (3-6)-Dinitro-(4-5)-dichlor-o-xylol, $(CH_3)_2^{1.2}C_6Cl_2^{4.5}(NO_2)_2^{3.6}$ (F. 155°, farblose Nadeln aus A.); b. Diamidoverb., $C_8H_{10}Cl_2N_2$ (F. 176°, schneeweifse Nadeln durch Sublimation); c. (4-5)-Dichlor-(1-2)-xylo-(3-6)-chinon, $(CH_3)_2^{1.2}C_6Cl_2^{4.5}O_2^{3.6}$ (F. 159°, hellgelbe Blättchen durch Sublimation, ll. in A.); d. Hydrochinonverb., $(CH_3)_2^{1.2}C_6Cl_2^{4.5}(OH)_2^{3.6}$ (F. 163—164°, farblose glänzende Nadeln, ll. in A., Chlf. etc.) (Jpr. [2.] **43**. 563—86. 25/5. [Mai.] Freiburg i/B. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

Physiologische Chemie.

Arthur Meyer, *Zusammensetzung des Zellsaftes von Valonia utricularis.* Die grofse blasenförmige Zellwand von Valonia hat einen dünnen protoplasmatischen Wandbelag u. eine grofse, mit farbloser, wss. Fl. gefüllte Vakuole, über deren Zus. wenig bekannt ist. Die qualitative chemische Untersuchung dieses Zellsaftes ergab folgendes: Derselbe ist gegen Lackmus neutral und enthält keinen Stickstoff, weder als Salpetersäure, noch als Ammoniak, noch in organischer Form. Kalk liefs sich ebenfalls nicht einmal in Spuren nachweisen. Die Fl. enthielt geringe Mengen von Substanzen, welche Fehling'sche Lösung reduzierten und mit Phenylhydrazin ganz geringe Mengen von Krystallen erzeugten. Nachgewiesen wurde: Chlor, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Magnesia, Kali, Natron, letzteres nur in geringer Menge. Die quantitativen Bestimmungen ergaben folgendes: Der Trockenrückstand des Zellsaftes betrug 3,244%, u. zwar 0,118 Magnesiumsulfat, 0,022 Kaliumphosphat, 0,146 Kaliumsulfat, 2,600 Chlorkalium, 0,120 Chlornatrium, 0,238 organische Substanz. Die Zus. der Vakuolenflüssigkeit spricht dafür, dafs die Vakuole hauptsächlich als ein Behälter für mineralische Nährstoffe zu betrachten ist. Das sicher konstatierte Fehlen des Ca bestätigt die Anschauung, dafs dieses Element ohne Bedeutung für die fundamentalen Lebenserscheinungen der Zelle ist. (Bot. **9**. 77—79. 22/4.) Sachsse.

R. Lépine u. Barral, *Bestimmung des glykolytischen Fermentes des Blutes.* Vff. teilen mehrere Bestimmungen mit über den Zuckergehalt des Blutes im frischen Zustande und nach Verlauf einer Stunde. Der Verlust drückt die Gröfse des glykolytischen Fermentes aus. (Cr. **112**. 1185—87. [25/5.*].) Sachsse.

O. Schmiedeberg, *Chemische Zusammensetzung des Knorpels.* Nach Unterss. von Krukenberg u. Mörner ist im Knorpel die sog. *Chondroïtsäure* enthalten, die eine Ätherschwefelsäure zu sein scheint u. in einen reduzierenden Körper gespalten wird. Vf. nennt den Paarling, der die Ätherschwefelsäure bildet, *Chondroïtin*, die Säure selbst *Chondroïtinschwefelsäure.* Als Material zur Darstellung der chondroïtinschwefelsauren Verbb. diente die Nasenscheidewand des Schweines, welche der Verdauung unterworfen wurde. Die durch Verdauung erhaltene M. besteht im wesentlichen aus einer Verbindung von Chondroïtinschwefelsäure mit Leimpepton u. wird *Peptochondrin* genannt. Bei unvollständiger Verdauung ist jene Säure mit Glutin zu *Glutinchondrin* verbunden. Die Chondroïtinschwefelsäure hat die Zusammens.

$C_{18}H_{27}NSO_{17}$, ihr Cu-Salz $C_{18}H_{25}CuNSO_{17} + 3H_2O$, das Chondroïtin $C_{18}H_{27}NO_{14}$. Durch Kochen von Chondroïtin mit Salz- oder Schwefelsäure entsteht eine neue Säure, $C_{12}H_{21}NO_{11}$, *Chondrosin* genannt. Diese liefert beim Erwärmen mit Barythydrat *Glykuronsäure*, aufserdem drei verschiedene N-freie Säuren: 1. eine zweibasische Säure mit *Trioxyadipin-* und *Hydruvinsäure* isomer, 2. *Trioxyglutarsäure*. 3. *Chondronsäure*, wahrscheinlich Homologes der Glykonsäure. Schliefslich giebt Vf. für Chondrosin, Chondroïtin u. Chondroïtinschwefelsäure Strukturformeln. (DCh. 6. 171. 26/5.) SACHSSE.

H. Keller, *Einflufs der Soolbäder u. Süfswasserbäder auf den Stoffwechsel des Menschen.* Bei den Vers., welche Vf. an sich selbst ausführte, wurden die Hauptbedingungen einer exakten Stoffwechseluntersüchung eingehalten, d. h. genaue Regelung der täglichen Nahrungsaufnahme und Lebensweise. Die tägliche Nahrungsaufnahme bestand in 500 g gehacktem Ochsenfleische, 500 g ungesalzenem Weizenschrotbrot, 100 g ungesalzener Butter, 2 g Kochsalz u. dazu 1500 ccm frisches Quellwasser. Die ersten drei Tage eines jeden der drei Verss. sind sog. Normaltage, Tage ohne irgend welche Prozedur, aufser dafs die Lebensweise genau in der beschriebenen Weise geregelt war. Dann folgten die Badetage mit je einem Bad von 30 Minuten Dauer bei 35° C. Nach jedem Bade pflegte Vf. während einer Stunde der Bettruhe. Nach den Badetagen folgten zwei Normaltage. Täglich wurde 12—13 km marschiert. 1. Vers.: 3% Soolbäder, 3 Normal-, 7 Bade- nnd 2 Normaltage. 2. Vers.: Süfswasserbäder mit Quellwasser, 3 Normal-, 3 Bade- u. 2 Normaltage. 3. Vers.: 6% Soolbäder, 3 Normal-, 3 Bade- u. 2 Normaltage. Die Resultate, welche die Verss. ergaben, zeigen die folgenden drei Tabellen, sie geben an, wieviel die Vermehrung, bez. Verminderung des betreffenden Stoffes gegen das Mittel der Normaltage betrug. Da der 1. Vers. 7 Badetage, die beiden anderen nur je 3 umfafste, so hat Vf. bei der Ausrechnung der Mittelwerte einmal das Mittel der 7 Badetage und einmal das Mittel der drei ersten Badetage aufgeführt, um letzteres mit dem Mittel der Badetage der beiden anderen Verss. vergleichen zu können:

I. 3% Soolbäder:

1. Beträchtliche Vermehrung der Harnmenge .	10,4	resp.	21,9%
2. Sehr beträchtliche Vermehrung der Chloride	31,3	„	42,7 „
3. Beträchtliche Verminderung der Phosphate .	8,0	„	2,3 „
4. Geringe Verminderung des Stickstoffes . .	0,5	„	1,4 „
5. Geringe Vermehrung der SO_3	1,3	„	0,1 „
6. Geringe Verminderung des Körpergewichtes .	0,7	„	0,5 „

II. Süfswasserbäder:

1. Verminderung der Harnmenge	10,7%
2. „ der Chloride .	33,0 „
3. „ der Phosphate	3,1 „
4. Vermehrung des Stickstoffes .	3,8 „
5. „ der SO_3 . . .	0,9 „
6. „ des Körpergew. .	0,2 „
7. Verminderung des Kalkes . .	8,4 „

III. 6% Soolbäder:

1. Verminderung der Harnmenge	2,7%
2. Vermehrung der Chloride . .	6,2 „
3. Verminderung der Phosphate .	8,0 „
4. Vermehrung des Kalkes . . .	4,8 „
5. Verminderung der Harnsäure .	7,4 „
6. „ des Stickstoffes .	0,9 „
7. „ der Schwefels. .	1,4 „
8. „ des Körpergew.	0,4 „

Die Harnmengen zeigen sehr auffallende Werte. Während das 3% Soolbad die Ausscheidung des Harns in ganz auffälliger Weise vermehrt — 10,4% während der ganzen siebentägigen Badezeit, 21,9% während der drei ersten Badetage — bewirkt das Süfswasserbad eine Verminderung von 10,7%, u. das 6% Soolbad steht in der Mitte zwischen den beiden anderen Bäderarten.

Die Veränderung in Bezug auf Chloride geht fast parallel mit der Harnabsonderung. Die Vermehrung der Chloride nach den Soolbädern liefse sich von

einer Resorption des NaCl im Bade ableiten, wobei allerdings die geringere Resorption im stärkeren 6% Soolbade auffallend wäre. Überhaupt kommt Vf. auch auf grund anderweiter Verss. über Jodnatriumsitzbäder zu dem Schlusse, daſs intakte, gesunde, menschliche Haut im Bade nicht resorbiert. Auch die Annahme, daſs das Salz durch die Schleimhäute (Lunge, Anus etc.) eindringe, kann die groſse Vermehrung der Chloride, namentlich beim schwächeren 3% Soolbade nicht erklären. Die Vermehrung des Harns und der Chloride ist wohl einer lebhafteren Blut- und Lymphezirkulation zu verdanken. Eine gesteigerte Resorption im Verdauungsapparate und ein lebhafterer Stoffwechsel des Körpers können wohl jenen Einfluſs auf das Herz u. Gefäſssystem noch unterstützen. Diese Einw. ist dann jedenfalls auf dem Wege der Hautreflexe durch Reizung der in der Haut befindlichen Nervenendigungen zu erklären. Damit dieser Reiz zu stande kommt, muſs die Salzlösung immerhin bis zu einem gewissen Grade in die Haut eindringen. Diese Imbibitionsfähigkeit der Haut ist nachgewiesen. Von den anderen Körpern weist die P_2O_5-Abgabe allein noch Werte auf, welche von nicht zu bestreitender Bedeutung sind und durch die Konstanz ihrer unzweifelhaften Verminderung bei allen drei Versuchsreihen auffallen. (Sep. 1—11. Basel.) Sachsse.

R. Heidenhain, *Versuche und Fragen zur Lehre von der Lymphbildung.* Wie Vf. in den Schluſsbemerkungen zu seiner sehr umfangreichen Arbeit hervorhebt, schien die Lymphbildung lange Zeit unfraglich ein einfacher mechanischer Filtrationsprozeſs zu sein, obwohl es an gelegentlich ausgesprochenen Zweifeln darüber nicht gefehlt hat. Die vorliegende Abhandlung bringt nun eine Reihe von Thatsachen, welche nachweisen, daſs bei der Lymphbildung noch andere Vorgänge in Frage kommen, als die mechanische Durchpressung von Fl. durch durchlässige Membranen. Mit diesem Satze soll indessen nicht behauptet werden, daſs mechanische Filtration durch die Kapillarwände niemals vorkäme. Bei ungewöhnlich hohem Drucke, bei Störungen der normalen Ernährung (z. B. durch längere Kreislaufsunterbrechungen, durch starke Verdünnung des Blutes, durch pathologische Einw. etc.) wird man auch bezüglich der Kapillarwandungen an Filtration zu denken haben. Als unbefriedigenden Punkt seiner Unters. bezeichnet es Vf., daſs er nicht in der Lage ist, die Grenze zwischen mechanischer Filtration u. Sekretion genau zu bezeichnen. Es ist überhaupt nicht unmöglich, daſs eine solche Grenze nicht vorhanden ist, sondern daſs vielmehr oft beide Prozesse gleichzeitig stattfinden, wobei bald der eine, bald der andere in den Vordergrund tritt. Für unzweifelhaft hält es Vf., daſs der Flüssigkeitsaustritt aus den Kapillaren bei voller venöser Stauung auf mechanischer Filtration beruht. Das unter diesen Bedingungen gebildete Filtrat hat ganz bestimmte chemische Kennzeichen; dasselbe ist reich an W., arm an festen, resp. organischen Bestandteilen. Im Gegensatze hierzu kann die Lymphe, welche bei einem Aortendrucke Null oder nahezu Null gebildet wird, unmöglich als mechanisches Filtrat aufgefaſst werden, da die Grundbedingung für die Filtration, die mechanische Triebkraft, fehlt. Diese Lymphe hat einen geringeren Wassergehalt, einen höheren Eiweiſsgehalt, als normale Lymphe. Unsicher u. unklar bleibt der Fall, wenn die Abfuhr des Blutes aus den Venen zwar erschwert, aber nicht unterbrochen u. dabei die arterielle Zufuhr in hohem Grade verringert ist. Von einer stärkeren Füllung der Kapillaren im Darmgebiete konnte sich Vf. schlechterdings nicht überzeugen, es lag vielmehr augenscheinlich Anämie vor. Trotzdem trat hohe Beschleunigung des Lymphstromes ein, aber die Lymphe hatte nicht den Charakter des Stauungsfiltrates, denn sie war arm an roten Blutkörperchen u. enthielt einen hohen Prozentsatz von Eiweiſskörpern. Alle diese Fälle beziehen sich auf in ungewöhnlichem Maſse veränderte Kreislaufsbedingungen. Bei der Lymphbildung unter normalen Zirkulationsbedingungen ist Vf., alles zusammengenommen, der Ansicht, daſs die Filtration keine Rolle spielt. Bestärkt wird derselbe hierin durch den Einfluſs der Lymphagoga auf

den Lymphstrom. Sie steigern denselben in außerordentlichem Maße ohne irgend welche in Betracht kommende Änderung des Blutdruckes u. verändern dabei die chemische Zus. der Lymphe in einer Weise, zu deren Deutung die Filtrationsvorstellung keinen Anlaß giebt. Die Absonderungstheorie erhält auch in den Erfahrungen über die Überführung von Zucker u. s. f. aus dem Blute in die Lymphe eine fernere Stütze.

Giebt man zu, daß die Kapillarzellen gleich sezernierenden Elementen bei der Lymphbildung beteiligt sind, so gewinnen gewisse, vom Vf. aufgeworfene Fragen ein neues Licht. Derselbe hat darauf hingewiesen, daß die Zufuhr des chemischen Bedarfes aus dem Blute durch die Lymphe zu den Organen unmöglich auf der Filtration einer Nährlösung von der Zus. der Lymphe beruhen könne. Denn wenn man die Größe des Bedarfes einerseits, die chemische Konstitution der Lymphe andererseits in Betracht zieht, so müßte diese in Mengen gebildet werden, welche außerordentlich weit über die thatsächlich beobachteten Lymphmengen hinausgehen. Haben aber die Kapillaren nicht bloß die Bedeutung passiver Filter, sind ihre Zellen sekretorischer Thätigkeit fähig, so werden sie durch Zufuhr von chemischen Bedarfsmaterialien aus dem Blute in die Lymphräume für die Organe sorgen können, ohne erhebliche Wassermengen in Bewegung zu setzen. Da ferner chemische Reizung der Kapillaren erwiesen ist, liegt die Frage nahe, ob nicht etwa die Stoffwechselprodd. der verschiedenen Organe als Reize auf die Kapillarzellen wirken, der Art, daß sie in jedem Organe die Absonderung solcher Substanzen bewirken, welche dem Bedarfskonto derselben entsprechen. (PAr. **49**. 209—301. 26/5. Breslau. Physiolog. Inst.)

Sachsse.

Wolcott Gibbs u. **Edward T. Reichert**, *Eine systematische Untersuchung über die Einwirkung von chemischen Verbindungen, die in bestimmten Beziehungen zu einander stehen, auf Tiere.* Forts. zu **90**. II. 156. Die *Hydrazine*, von denen das *Phenylhydrazin*, das *o-* u. das *p-Tolylhydrazin* geprüft wurden, beeinflussen die roten Blutkörperchen so, daß sie den Gaswechsel nicht mehr gut vermitteln; sie stören ferner das Bewußtsein, setzen die Körpertemperatur herab und wirken schwach krampferregend. Das Herz wird in der Diastole zum Stillstand gebracht, u. der Tod wird durch Herz- u. Atmungslähmung herbeigeführt. Die Giftigkeit u. die Einw. auf das Herz wächst vom o- bis zum p-Tolylhydrazin und ist beim Phenylhydrazin am größten; die krampferregende Wirkung dagegen ist beim Phenylhydrazin schwach, beim p-Tolylhydrazin am stärksten. Die tödliche Dose ist beim Hunde vom Munde gegeben 0,2—0,25 g Phenylhydrazin und 0,3—0,5 g p-Tolylhydrazin, bei intravenöser Applikation, bez. 0,12—0,2 u. 0,2—0,3 g für 1 kg Körpergewicht.

Toluylendiamin bewirkt Erniedrigung der Körpertemperatur, vermehrt den Blutdruck u. die Respiration, giebt dem Blute eine blauschwarze Farbe u. führt den Tod nach subkutanen Dosen von 0,2—0,3 g auf das Kilogramm infolge von Gastroenteritis herbei.

o-Nitrophenol tötet, von der Vene aus gegeben, durch Herzlähmung, bei Einführung durch den Mund durch Atmungslähmung in Gaben von 0,1 g für 1 kg. Die die Herzthätigkeit hemmenden Nerven werden zentral u. peripher gelähmt. *m-Nitrophenol* bewirkt dieselben Erscheinungen und tötet in Gaben von 0,083 g bei intravenöser Applikation. Schon 0,01 g *p-Nitrophenol* bewirkt den Tod unter den gleichen Erscheinungen, wie sie bei den anderen Nitrophenolen beobachtet wurden. Der die Herzthätigkeit hemmende Apparat wird durch kleine Dosen zentral und peripher erregt, durch große gelähmt. Alle drei Mononitrophenole lähmen ein wenig das Nervensystem. *Dinitrophenol* tötet in Mengen von 0,05 g auf 1 kg, von der Jugularvene eingeführt, durch Herzlähmung, vom Munde eingeführt, durch Atmungslähmung. Die motorischen Nerven werden geschwächt, der Hemmungsapparat des Herzens wird stark erregt. Dasselbe ist der Fall beim *Trinitrophenol;* es tötet durch Atmungs-

lähmung, bei Einführung grofser Mengen aber durch Herzstillstand; von der Vene aus ist die tödliche Dose 0,06 g für 1 kg.

Nitrobenzol tötet in Gaben von 0,75—1 g per os eingeführt durch Atmungsstillstand; bei kleineren Gaben steigt die toxische Wirkung in den ersten 2 Stunden u. nimmt dann allmählich ab. Von der Haut aus wird die Verb. nur sehr langsam resorbiert, intravenös gegeben, tötet sie in Mengen von 0,15—0,25 durch Atmungslähmung unter gleichzeitiger Schwächung der Zirkulation. Das Blut wird nicht verändert, während bei Anwendung von *Dinitrobenzol* dies in hohem Grade der Fall ist; letzteres bewirkt sonst ähnliche Erscheinungen, ist aber schon in kleineren Dosen tödlich.

Formamid ruft starkes Sinken des Blutdruckes herver infolge direkter Wirkung auf die Kapillaren u. Verlangsamung des Pulses durch Reizung des zentralen Herzhemmungsapparates; die tödliche Dose ist bei Darreichung von der Vene 1,5—2 g für 1 kg. *Acetamid* wirkt nur in grofsen Mengen, und zwar unter Erhöhung von Blutdruck u. Respiration, Verlangsamung des Pulses, Mattigkeit u. Schlaf; Dosen von 5 g auf 1 kg sind noch nicht tödlich. Auch Propionamid hat nur schwache Wirkung. *Benzamid* tötet, vom Munde aus eingeführt, in Mengen von 0,7—0,8 g, von der Vene aus in Mengen von 0,5—0,6 g durch Stillstand der Atmung. *Oxamid*, *Sulfocarbamid* und Pyromucamid übten auch, in grofsen Mengen eingeführt, keine erkennbare Wirkung.

Formanilid bewirkt beim Hunde Mattigkeit u. Schlaf, Abnahme der Herzschläge und darauf Vermehrung derselben, Reizung und darauf Lähmung der Respirationszentren u. Tod bei Gaben von 0,4 g infolge Atmungsstillstand. *Acetanilid* bewirkt Schläfrigkeit, Temperaturerniedrigung, Schwächung u. Abnahme des Pulses, Bildung von Methämoglobin u. Tod infolge von Lähmung der Respirationszentren; letzterer konnte nur bei intravenöser Applikation von 0,3—1,2 g auf 1 kg Körpergewicht beobachtet werden. *Benzanilid* hat noch in Gaben von 5 g auf 1 kg vom Munde aus eingeführt keine andere Wirkung, als geringe Temperaturerniedrigung. Bei Einführung in die Vene scheint eine lebhaftere Wirkung nur mechanischer Art zu sein, hervorgerufen durch die ungelösten Partikel des schwer löslichen Körpers. Wird fortgesetzt. (AmCh. **13**. 289—307.) BODLÄNDER.

O. Löw, *Physiologische Funktionen der Phosphorsäure.* Die Phosphorsäure ist zunächst notwendig zur Bild. des Nucleïns der Zellkerne. LIEBIG schrieb der Phosphorsäure eine Rolle beim Eiweifsbildungsprozesse zu, die in der That vorhanden ist, wenn auch nicht ganz direkt. Die Erklärung wäre einfach, wenn sich die Ansicht von STRASSBURGER u. SCHMITZ bestätigen sollte, dafs dem pflanzlichen Zellkerne auch die Funktion der Eiweifsbildung zukäme. Die Rolle der Phosphorsäure würde in der Ermöglichung der Bildung des aktiven Nucleïns des Zellkernes bestehen, welcher durch seine energischen Atombewegungen diejenigen Reduktionen, Spaltungen u. Kondensationen herbeiführen könnte, welche schliefslich zum Molekül des aktiven Eiweifsstoffes führen. Jene Rolle wäre daher eine indirekte u. sekundäre. Auch in der Form von Lecithin spielt die Phosphorsäure noch eine wichtige Rolle. Wahrscheinlich wird nach Ansicht des Vfs. die physiologische Verbrennung der Fette durch das Lecithin ermöglicht oder wenigstens erleichtert. Das Lecithin besteht bekanntlich aus Fettsäuren, Glycerin, Phosphorsäure u. Cholin; denkt man nun, dafs die Fettsäuren weg oxydiert werden, so können stets neue Moleküle Fettsäuren in die frei gewordenen Stellen eintreten u. von neuem zur Verbrennung gelangen. Das Lecithinmolekül erscheint gewissermafsen als eine Maschine, in welcher die Fettsäuren in einem leicht verbrennlichen Zustande dem Protoplasma dargeboten werden. Der Grund, warum die physiologische Verbrennung der höheren Fettsäuren in Lecithinform weit leichter stattfinden kann, als in Form von Neutralfetten oder freien Säuren, liegt nahe. Während diese in W. unl. sind, daher nicht fein genug verteilt werden

können, hat das Lecithin bekanntlich die Eigenschaft, in W. aufzuquellen u. ist sogar darin etwas löslich. Daſs ein Körper im gelösten Zustande dem Protoplasma dargeboten werden muſs, wenn er veratmet werden soll, wird durch das Beispiel des Cholesterins gezeigt. Diese stetigen Begleiter der Fette, welche bei der Verbrennung mehr Calorien liefern würden als die Fette, unterliegen doch nicht dem Verbrauche, jedenfalls deshalb nicht, weil in den Zellen keine l. Verbb. entstehen können.

Haben nun die Phosphate noch andere Wirkk. auf Pflanzenzellen als die, welche sich aus der Bild. von Nucleïn oder Lecithin ableiten? Über diese Frage könnte man vielleicht Aufschluſs erhalten bei Züchtung von Pflanzen in phosphathaltigen u. phosphatfreien Nährstofflsgg. Alles, was man über die Wirk. des Phosphatmangels weiſs, beschränkt sich darauf, daſs hierbei eine Pflanzenentwickelung entweder nicht oder nur in sehr untergeordnetem Grade möglich ist, man hat noch nicht daran gedacht, die primären Folgen an lebenden Pflanzenzellen zu verfolgen u. unter dem Mikroskop die Störungen zu beobachten, welche in erster Linie entstehen. Ein gutes Objekt für diese Unters. war Spirogyra, welche teils in phosphathaltigen, teils in phosphatfreien Nährstofflsgg. kultiviert wurde. Schon nach drei Wochen zeigte sich, daſs die Phosphatzellen erheblich länger waren als die Kontrollzellen, u. daſs jene auch einen weit gröſseren Gehalt an oxalsaurem Kalk besaſsen als diese, dessen Krystalle sich in der Nähe des Zellkernes befanden. Es lieſs sich somit einerseits eine intensivere chemische Thätigkeit bei den Phosphatzellen folgern, andererseits aber, daſs bei der Bild. der Oxalsäure der Zellkern einen Einfluſs ausübt. Ein Einfluſs auf die Stärkebild. schien bei der mangelhaften Zellkernernährung der phosphatfrei kultivierten Zellen nicht vorhanden, dagegen enthielten erstere weit mehr Fett, als die Phosphatzellen. Der Grund dieses auffallenden Unterschiedes im Fettgehalte bei An-, resp. Abwesenheit von Phosphaten mag entweder darin liegen, daſs bei der bedeutenden Streckung der Phosphatzellen der aus der Stärke gebildete Zucker zur Cellulosebildung diente, während die entsprechende Menge bei den im Wachstume gehinderten Zellen in Fett umgewandelt wurde, oder daſs bei der durch Phosphatzufuhr begünstigten Umwandlung von Fett in Lecithin das Fett leichter zur physiologischen Verbrennung gelangte.

Die Spirogyren häufen gewöhnlich viel aktives Eiweiſs im Cytoplasma u. Zellsafte auf, bevor dasselbe in Organe verwandelt wird. Es zeigte sich nun, daſs die phosphatfreien Zellen weit mehr aktives Eiweiſs aufgespeichert hatten, als die Phosphatzellen. Bei Anwesenheit von Phosphat fand also Umbildung des gröſsten Teiles des aktiven Albumins in organisierte Materie statt, aus formlosem Stoffe wurde geformter, wo dem Zellkerne Gelegenheit gegeben war, durch Nucleïnbildung zu wachsen u. damit auch Wachstum u. Teilung der Zellen herbeizuführen. Bei Abwesenheit von Phosphat war keine Neubildung von Nucleïn möglich, daher baldiges Nachlassen jener Zellkernfunktion u. deshalb Anhäufung des gebildeten Eiweiſsstoffes. Das Resultat auch anderer Verss. bestätigte diese Auffassung, u. somit läſst sich zusammenfassend aussprechen. Bei Zufuhr von Phosphaten wird Ernährung des Zellkernes u. damit Wachstum u. Teilung der Zellen ermöglicht. Zellen von Spirogyren können zwar länger ohne Phosphatzufuhr leben u. sowohl Stärke als Eiweiſs bilden, doch leidet Wachstum u. Vermehrung. Die Ansicht, daſs anorganische Phosphate sich bei dem Eiweiſsbildungsprozesse beteiligen, findet an den Beobachtungen an Spirogyren keine Stütze. (Biolog. Centralbl. **11**. 269—81. 1/6. Sep.-Abdr.)

Sachsse.

Pharmazeutische Chemie.

Die Bereitung *keimfreier Flüssigkeiten auf kaltem Wege für pharmazeutischen Bedarf.* Als solche Fll. kommen in erster Linie in Betracht ein keimfreies W., eine

keimfreie Salz- u. Extraktlsg., sowie jedes Medikament, das zur Injektion und zum Eintröpfeln in die Augen gebraucht werden soll. Um dest. W. stets gut zu erhalten, ist eine Dauerfiltration durch die Wasserreservoirfilter mit einem kombinierten Filter aus Thon u. Kohle zu empfehlen. Für kleinere Mengen von Salz- u. Extraktlsgg. empfiehlt Vf. die CHAMBERLAND-Filter. Man stellt sich ein solches dar, indem man in den Hals eines weithalsigen Scheidetrichters, der ein seitliches Kugelansatzrohr mit Wattefilter trägt, eine mittlere Thonzelle durch eine geeignete Armatur fast ganz einläfst u. das Ansatzrohr mit einer Saugvorrichtung in Verb. setzt. Bei hinreichendem Vakuum filtrieren selbst konz. Extraktlsgg. ziemlich schnell. Behufs Sterilisierung wäscht man die Thonzellen aus und glüht sie; den Trichter legt man 5—10 Minuten in einen auf 150—160° erwärmten Trockenschrank ein. — Das Filtrat prüft man auf Keimfreiheit, indem man mit ausgeglühtem Pt-Draht eine Probe sterilisierte Nährgelatine impft. Bei guter Filtration darf sich nach 2—3 Tagen längs des Impfstiches keine Pilzentwickelung zeigen. — Der Apparat ist erhältlich in MARPMANN's hyg. Labor. Leipzig. (PCH. **30**. 333—35.) HEFELMANN.

F. W. Haussmann, *Die Lösung des bernsteinsauren Eisens.* Zur Lsg. des in der Medizin gegen Gallensteine verwendeten bernsteinsauren Eisens schlägt Vf. einen Zusatz von K-Citrat vor. Eine haltbare, in allen Verhältnissen mit W. mischbare Lsg. wird wie folgt erzielt: Man l. 24 g K-Citrat in der Wärme in 15 ccm Glycerin und setzt allmählich 5,2 g Eisensuccinat zu, giebt darauf successive W. zu, bis die Mischung 120 ccm beträgt, kocht dann, läfst abkühlen u. filtriert. (AmPh. **63**. 213; ChZ. **15**. Rep. 168.) HEFELMANN.

Eugen Dieterich, *Ferrum albuminatum.* Man prüft das Präparat nach der in der Fabrik des Vfs. von BOSETTI ausgearbeiteten Methode: 0,5 g Eisenalbuminat werden mit einer Mischung von 0,2 Natronlauge und 20 W. verrieben, in einem Becherglase mit 5 HCl auf dem Wasserbade erhitzt, bis das anfangs ausgeschiedene rotbraune Eisenalbuminat völlig zers. ist. Das geronnene Eiweifs wird filtriert, ausgewaschen u. das Filtrat nach Zusatz von wenig $KClO_3$ zur Trockene eingedampft. Man l. in W., verd. auf 100 ccm u. läfst nach Zusatz von 3 KJ bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur im geschlossenen Gefäfse $^1/_2$ Stunde stehen. Nach dem Erkalten titriert man mit $^1/_{10}$ N-Hyposulfit. (Hlf. 1891. 36—37. April.) PROSK.

W. Grüning, *Über Eisenpeptonat u. Eisenmanganpeptonat.* Vf. hat sich durch weitere Verss. (**87**. 1403) davon überzeugt, dafs ein jedes Eisenpeptonat entweder gar nicht oder sehr schwer diffundierbar ist; die Ansicht, dafs man es bei ihm mit einem leichter resorbierbaren Präparate zu thun hat, ist also eine irrtümliche. Das Eisenalbuminat läfst sich sehr schwer peptonisieren, ist dagegen selbst mehr oder weniger leicht diffundierbar, so dafs eine direkte Überführung vom Magen oder Darm ins Blut annehmbar erscheint, während eine Resorption des Peptonates schwer denkbar ist, u. die weitere Überführung zu Albuminat im Blute zweifelhaft erscheint. — Vf. giebt eine neue Darst. für Liq. ferri peptonati an, welcher, nach seiner Methode bereitet, weniger eisenartig schmeckt. 50 g trockenes Hühnereiweifs werden in 3 l W. gel. u. nach Zusatz von 120 g verd. HCl (8,3% Ph. Rossic) u. 2 g Pepsin bei 40° C. 3 Tage oder so lange maceriert, bis in einer Probe bei genauem Neutralisieren kein oder doch nur ein sehr unbedeutender Nd. mehr auftritt. Die Fl. wird durch Natronlauge sehr genau neutralisiert, filtriert, mit 120 g Liq. ferri oxychlor. (Pharm. Germ. III) versetzt u. abermals mit Natronlauge genau neutralisiert. Der Nd. wird mit dest. W. chlorfrei ausgewaschen, in etwa 0,5 l W. verteilt, mit 4 g (15%-iger) Natronlauge u. darauf mit 50 g Traubenzucker versetzt, der zuvor in der erforderlichen Menge W. gel. worden war, digeriert bis zur völligen Lsg. u. mit W. auf 720 g ergänzt. Hinzugefügt wird noch 100 g Aq. Cinnamonii spirituosa u. 180 g 90%iger A. Das Eisenpeptonat ist eine klare, rotbraune Fl. von schwach alkal. Rk. Ihr Peptonat

wird leicht durch A. gefällt, der Nd. ist dann in W. unl., auch durch HCl ist das Peptonat fällbar. Im übrigen verhält es sich so, wie das DIETERICH'sche Präparat. Wenn man bei obiger Vorschrift statt der Natronlauge Citronensäure anwendet, so erhält man ein neutrales Eisenpeptonat.

Der KEYSSER'sche „Liquor Ferri Mangani peptonati" enthält Eisen u. Mangan, in der Annahme, daſs dadurch die Resorbierbarkeit bedeutend vergröſsert werde. Ob hierbei das Mangan wirklich die ihm zugedachte Rolle spiele, ist noch nicht sicher. Nach einer Analyse des Vfs. besteht das erwähnte Präparat aus 0,44 % Fe, 0,065 % Mn, sonstige Mineralsubstanzen 1,07 %, Saccharose 2,3 %, Glykose 0,45 %, Pepton u. andere organ. Stoffe 2,99 % A., 12,5 Gew.-%. Der Zucker scheint als Rübenmelasse zugesetzt worden zu sein. Die Bereitung geschieht ebenso wie die des Eisenpeptonates, nur daſs man den Fe_2OCl_4-Nd. nach dem Auswaschen u. Lösen in 10 g Natronlauge mit 2 g $KMnO_4$-Lsg. in 60 g W., 1,8 g Citronensäure, 15 g Traubenzucker auflöst. Die Fl. reagiert neutral. Man kann auch statt 10 g Natronlauge unter Weglassen der Citronensäure 4 g Lauge nehmen. Ein anderes vom Vf. hergestelltes Präparat, das aber einen schlechten Geschmack besitzt, enthält das Mangan als Oxydul.

Das bei dem Zusatz von Kaliumpermanganat zur schwach alkal. Peptonlösung bei Ggw. von etwas A. entstehende Manganipeptonat ist in saurer Lsg. sehr wenig beständig u. geht leicht in die Manganoverb. über. Letztere giebt mit Natronlauge u. mit $(NH_4)_2S$ keinen Nd. In dem alkal. Manganeisenpeptonat dagegen kann die Manganiverb. selbst neben A., Glykose u. Aldehyd existieren. Schwefelammon und H_2S redu zieren sie schnell, Anilin erst bei groſsem Überschusse. (PRu. **30**. 289 bis 96. 12/5. [1/3.*] Polangen, Kurland.) PROSKAUER.

Emil Niederhäuser, *Über ein flüssiges Fleischpepton.* Vf. hat eine Anzahl von Proben (8) des DENAEYER'schen sterilisi. Fleischpeptons unters., welche aus verschiedenen Ländern bezogen waren. Die Proben lieſsen schon äuſserlich Unterschiede, namentlich bezüglich der Farbe u. Konsistenz, erkennen. Die chem. Unters. geschah nach der von KÖNIG u. KISCH (**89**. I. 654) angegebenen Methode. Alle Proben hatten innerhalb selbst sehr weitgezogener Grenzen keine konstante Zus. Ihr durchschnittlicher Gehalt an „Gesamteiweiſs" erreichte die Hälfte von dem angeblichen Gehalte an trockenem Fleischpepton. (Gesamteiweiſs im ursprünglichen Präparate 7,16—11,91 %, in der Trockensubstanz 56,45—66,27 %.) Das DENAEYER'sche Pepton enthält kein wirkliches Pepton, denn alle acht Proben lieferten nach dem Fällen mit Ammonsulfat ein peptonfreies Filtrat. Das Gesamteiweiſs besteht neben Albumosen höchst wahrscheinlich noch aus Gelatine. Sämtliche Proben enthielten Borsäure. Der Gehalt an Trockensubstanz schwankt zwischen 12,05 und 18,05 %, im Mittel 14,66 %. Der in Form von nicht eiweiſsartigen Körpern vorhandene Stickstoff betrug im Mittel 27 % und stieg in einem Falle sogar auf 30,13 % des Gesamt-N. Die mitgeteilten Zahlen stehen im Widerspruche mit den Angaben, welche DENAEYER sowohl auf den Etiketten, als auch in den Inseraten macht, denen zu Folge der Gehalt an trockenem Fleischpepton auf durchschnittlich 20 % bezeichnet ist, wovon ein Dritteil aus reinem Pepton, ein anderes Dritteil aus reiner Albumose bestehen soll. (PCH. **32**. 321—23. 4/6. Wiesbaden. SCHMITT'sches Laborat.) PROSKAUER.

H. Causse, *Wismutsalicylat.* Der einfachste Weg zur Darst. dieses Salzes würde die doppelte Zers. zwischen einem Wismutsalze u. einem alkal. Salicylate sein. Indes werden die Wismutsalze durch W. zers., wenn man nicht Säure zufügt. Auch gewisse Ammoniaksalze, namentlich Chlorammonium, verhindern die Dissociation durch W. u. spielen in dieser Beziehung die Rolle von Säuren. Man sättigt ein beliebiges Quantum Salzsäure mit Wismutcarbonat oder Nitrat, wobei ein kleiner Überschuſs bleiben muſs. Nach einigen Stunden, wenn das Carbonat sich nicht

mehr auflösen will, setzt man Chlorammonium in konz. Lsg. zu, worauf die Säure wieder fähig wird, das Carbonat zu l. Man setzt dieses in kleinen Portionen zu u. erhält eine Lsg. von Wismutchlorid in Chlorammonium. Zur Darst. des Wismutsalicylats löst man 100 basisches Wismutnitrat in konz. HCl., wobei Erhitzung und Entwickelung salpetriger Dämpfe erfolgt. Man läfst absitzen u. giefst die klare Fl. in 1 Liter einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Salmiaklsg. Um die freie Säure abzusättigen, setzt man entweder so lange noch basisches Nitrat zu, als dieses aufgenommen wird, oder man neutralisiert die Fl. mit Ammoniak, das in konz. Chlorammoniumlösung aufgelöst ist. Sobald hierdurch ein bleibender Nd. entsteht, setzt man eine Lsg. von 120 g Natronsalicylat in 500 g gesättigter Salmiaklösung hinzu, worauf sich die Fl. nach einigen Sekunden mit einer voluminösen Krystallisation von Wismutsalicylat erfüllt. Dasselbe wird abfiltriert und zur Entfernung des Salmiaks mehrmals ausgewaschen, dann abgesaugt und bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Durch kaltes W. wird das Wismutsalicylat nicht zers., sd. W. und A. wirken zers. Die Zus. ist $Bi(C_7H_5O_3)_3 4H_2O$. (Cr. **112**. 1220—23. [25/5.*].)

Sachsse.

Ludwig Reuter, *Über die Beziehungen des Filixsäuregehaltes zur Wirkung des Extr. Filicis aethereum.* Alle Angaben über Extr. Filicis stimmen jetzt darin überein, dafs die Wirk. desselben nicht vom Gehalte an Filixsäure abhängig ist. Vf. hat etliche prompt wirkende Extrakte untersucht, welche nicht nur keine Filixsäureabscheidung zeigten, sondern auch bei der Behandlung mit PAe. kaum wägbare Mengen davon gaben. Auch die Unterss. von Kremel bestätigen diese Befunde. Poulson giebt an (PZtg. **90**. 492), dafs die krystallisierte Filixsäure absolut wirkungslos ist, die amorphe dagegen giftig, u. dafs auf ihr allein die Wirk. des Filixextraktes beruhe. Das in Rufsland gebrauchte offizinelle Extr. Filicis maris Wolmarense wirkt zehnmal so stark, wie das deutsche Extrakt, und zwanzigmal so stark, wie das französische. (PZtg. **36**. 245—46. 18/4.) Proskauer.

Ferd. Evers u. Co., *Über Petroleumäther.* Vff. hatten PAe.-Proben unters., welche zwar eine vorschriftsmäfsige D., aber weder in bezug auf K., noch auf die Bittermandelölprobe den Anforderungen der Pharmakopöe entsprachen. Die PAe. sieden zwischen 32—110° u. geben mit Salpeterschwefelsäure Bittermandelölgeruch, welcher die Ggw. von Benzol anzeigt. Es werden nämlich die bei Gewinnung von Bzl. aus dem „Hydrocarbon“ oder „Hydrocarbür“ abfallenden KW-stoffe als Ersatz für PAe. oder Benzin in den Handel gebracht. Alle diese Prodd. besitzen eine grofse Feuergefährlichkeit, unterscheiden sich aber durch K. u. die Nitrobenzolrk. von PAe. (PZtg. **36**. 246. 18/4. Düsseldorf.) Proskauer.

Eugen Dieterich, *Acetum Scillae.* Die Unters. von 5 Sorten Meerzwiebelessig ergab eine D. zwischen 1,020—1,023 u. einen Essigsäuregehalt von 4,98—5,1%. Die Filtration der Seiheflüssigkeit nimmt man am besten in einem kalten Raume vor, nachdem man die Fl. daselbst hat 24 Stunden stehen lassen. (Hlf. 1890. 1. April.)

Proskauer.

Eugen Dieterich, *Acidum oleinicum.* Vf. prüfte Ölsäuren des Handels durch Titrieren mit alkoh. Kalilauge u. nach der Hübl'schen Methode. Der Ölsäuregehalt von 17 Mustern schwankte zwischen 91,18—98,70%; die Jodzahlen bei 7 Proben lagen zwischen 71,0—79,94. Ein höherer Gehalt an Ölsäure scheint im allgemeinen auch eine höhere Jodzahl zu bedingen. (Hlf. 1890. 1—2. April.) Proskauer.

Eugen Dieterich, *Adeps suillus.* F. des selbstausgelassenen Schweineschmalzes schwankt zwischen 40—43°, des gekauften zwischen 38—44°; die Jodzahlen lagen bei ersterem bei 51—58,9, bei letzterem zwischen 50,7 u. 62,9. Bei der Unters. von Schweinefett, welches mit Baumwollsamenöl versetzt war, erwies sich die Methode von Labiche mit Bleiacetat und NH_3 als scharf; noch 1% des letzteren läfst sich

nachweisen. Wird aber vorher erhitztes Baumwollsamenöl dem Fett zugesetzt, so bleibt die Rk. aus. Das letztere ist auch bei der $AuCl_3$- u. $AgNO_3$-Probe der Fall. Mohnöl u. Sesamöl lieferten die LABICHE'sche Rk. nicht. Die TAYLOR'sche Methode (**90**. I. 1032) ist völlig unbrauchbar. MUTER u. KONINGK's (**90**. I. 744) Verfahren, welches nach ASBOTH's Nachprüfungen (**90**. I. 450) gute Resultate lieferte, ist dem Vf. zufolge wenig zufriedenstellend, schwer u. unbequem auszuführen. (Hlf. **1890**. 2—7. Berlin.) PROSKAUER.

Eugen Dieterich, *Gelbes und weifses Wachs.* 24 Proben von gelbem und drei Proben von weifsem Wachs enthielten durchschnittlich:

	Weifses Wachs	Gelbes Wachs
D^{15}.	0,963—0,968	0,963—0,966
Säurezahl	18,6—19,0	18,2—21,6
Ätherzahl	71,8—74,0	71,4—75,6
Verseifungszahl	90,8—92,6	90,0—97,2

Zwei Muster, von denen das eine eine zu hohe Ester- u. Verseifungszahl lieferte, das andere aber zu niedrige, u. deren D. weit von der Grenzzahl abwichen, wurden zurückgewiesen. Die Resultate der Untersuchung der beiden letzten Sorten waren folgende:

1.	D. 0,959	Säurezahl 19,6	Esterzahl 86,8	Verseifungszahl 106,4
2.	D. 0,959	„ 17,7	„ 69,0	86,7

Die Bestimmung von D. nach GAWALOWSKI (**90**. II. 502) ist zwar genau, aber der HAGER'schen Schwimmprobe nicht vorzuziehen. (Hlf. 1890. 14—16. Berlin.) PROSKAUER.

Eug. Dieterich, *Oleum Cacao, Olivarum, Stapidis agriae u. Strophanthi.* 3 Proben Kakaoöl ergaben F. von 30, 31 und 31°, D^{15}. 0,972, 0,970 u. 0,979, Säurezahl 11,0, 14,56 u. 14,56, Jodzahl 30,9, 33,02, 33,18. — Bei gewöhnlichem Olivenöl schwankten die Jodzahlen zwischen 81,5 und 85,0, bei dem Provençeröl zwischen 80,1 und 84,0. Bei der LABICHE'schen Probe in der Modifikation DEISS nahmen Mohn-, Wallnufs- und Baumwollsamenöl ein orangefarbenes Aussehen an; ein sicherer Nachweis des letzteren im Olivenöl nach diesem Verfahren ist also nicht möglich. — Das fette Öl der Stephanskörner ergab als Jodzahl 75,26, das Strophanthusöl 90,1 und 90,3; ein italienischer Forscher fand 95,3—95,9 als Jodzahl. (Hlf. 1890. 79—81. Berlin.) PROSKAUER.

Bosetti, *Über Bittermandelwasser.* Vf. bespricht den Einflufs, welchen nach seinen Verss. eine vorhergehende Maceration der unentölten, teilweise, d. h. durch Pressen entölten u. mit PAe. völlig entfetteten bitteren Mandeln auf die gröfsere oder geringere Ausbeute an Blausäure ausübt. Die vorhergehende Maceration zeigte sich ohne Einflufs auf den HCN-Gehalt; entölte Mandeln ergaben zwar mehr an letzterer, als unentölte, aber ein völliges Entölen mit PAe. erhöhte die Ausbeute nicht wesentlich. (Ber. Pharm. Ges. **1**. 52—53; Helfenberg, DIETERICH's chem. Fabr.) PROSK.

Berlioz, *Mikrocidin.* So nennt Vf. eine Verb., die entsteht, wenn man geschm. β-Naphtol die Hälfte seines Gewichts NaOH zusetzt. Weifsliches Pulver, bestehend aus 75% β-Naphtolnatrium u. 25% Naphtol- u. Phenolverbb., in W. 1 : 3 l. Konz. Lsgg. haben eine braune Farbe, verd. (3 : 1000) sind fast farblos. Die Lsgg. sind stark antiseptisch, wenig giftig, nicht ätzend u. greifen Instrumente u. Wäsche nicht an. Es soll weniger antiseptisch als Sublimat u. Naphtol, dagegen zehnmal so stark als Phenol und 20-mal so stark als H_3BO_3 wirken. Durch den Harn wird es rasch ausgeschieden. Es setzt ferner die Temperatur herab. POLAILLON fand, dafs Beingeschwüre unter Mikrocidinverband u. eiternde Wunden rasch vernarbten, und dafs sich der Geruch gangränöser Wunden rasch verminderte. Bei frischen Wunden ver-

hindert es Eiterung. — Man wendet $3^0/_{00}$ige, bei infizierten Wunden $5^0/_{00}$ige Lsgg. an. (PZtg. **36**. 299.) HEFELMANN.

G. **Barbey**, *Über die Verbindungen des Antipyrins mit den Phenolen.* Ein-, zwei- u. dreiatomige Phenole verbinden sich mit Antipyrin zu krystallinischen, wohldefinierten Verbb. Phenol giebt damit ein farbloses Öl, von geringem Geruch, swl in W., l. in A. u. Ä. u. in einer großen Menge sd. W. Das verflüssigte Phenol der Apotheken liefert mit Antipyrin eine Verb., welche erst nach langem Stehen krystallisiert, während die Verb. mit dem absoluten Phenol nach 40 Stunden bei 6—8° Krystalle liefert. Fe_2Cl_6 giebt mit dem Phenopyrin eine tief rotbraune Farbe, Königswasser färbt es grün. — Mit Pikrinsäure vereinigt sich Antipyrin zu Pikropyrin (KNORR beschrieb dieselbe Verb. als Antipyrinpikrat), welches fast unl. in W., l. in NH_3 ist. — β-Naphtol vereinigt sich nur schwer mit der Base zu Naphtopyrin, welches schwer krystallisiert. Das Thymopyrin konnte krystallisiert nicht erhalten werden. — Pyrocatechin giebt mit Antipyrin zunächst einen weißen Nd., dieser verwandelt sich aber beim Stehen in eine klare zähe Fl. Fe_2Cl_6 färbt das Catechinopyrin dunkelblau, NH_3 grün. — Über das Resorcinopyrin hat ROUX bereits berichtet. — Das Hydrochinopyrin giebt mit Fe_2Cl_6 eine rote Rk., mit NH_3 eine rosarote Färbung und mit $K_2Cr_2O_7$ in der Wärme einen braunen Nd. — Orcino- oder Orcopyrin ist ein weißer Körper, welcher nach u. nach zum Sirup u. am Lichte rot wird. Fe_2Cl_6 färbt sich damit sehr tiefrot, NH_3 nach einigen Minuten ebenfalls rot. — Das Pyrogallopyrin liefert mit Fe_2Cl_6 zuerst eine braune, dann tief rote Färbung, welche durch einen Überschuß von dest. W. nicht verändert, durch gewöhnliches W. aber in Violett umgewandelt wird. Die Substanz, welche diesen Farbenwechsel bewirkt, ist der Kalk, so daß das Pyrogallopyrin bei Ggw. von Fe_2Cl_6 zu einem sehr empfindlichen Reagens auf Kalk im W. wird. — Das Phloroglucopyrin oder Phloropyrin färbt Fe_2Cl_6-Lsg. intensiv rot, NH_3 erst nach einigen Minuten rosa. (JPCh. [5.] **23**. 450—54. 1/5.) PROSKAUER.

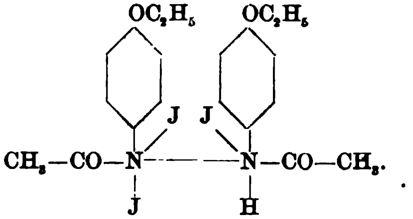
W. **Majert**, *Phenokoll oder Glykokollparaphenetidin.* Glykokoll selbst wirkt nicht auf aromatische Amine ein, wohl aber die Glykokolläther, sowie Glykokollamid. Am besten wendet man die Chlorhydrate der Ä. und des Amides an. p-Amidophenetol und Glykokolläther setzen sich wie folgt um: 1. $C_6H_4.OC_2H_5.NH_2 + CH_2(NH_2)COOCH_3 = CH_3(OH) + C_6H_4.OC_2H_5.NH.CO.CH_2.NH_2$; 2. $C_6H_4.OC_2H_5.NH_2 + CH_2.NH_2.CO.NH_2 = C_6H_4.OC_2H_5.NH.CO.CH_2.NH_2 + NH_3$. Man kann auch zum Phenokoll gelangen, wenn man überschüssiges NH_3 auf die Chlor- oder Bromacetverb. des Phenetidins einwirken läßt; es spielt sich dann folgender Vorgang ab: a. $C_6H_4.OC_2H_5.NH_2 + CH_2Cl.COOH = C_6H_4.OC_2H_5.NH.CO.CH_2Cl + H_2O$; b. $C_6H_4.OC_2H_5.NH.COCH_2Cl + 2NH_3 = C_6H_4.OC_2H_5.NH.CO.CH_2.NH_2 + NH_4Cl$. (PCH. **32**. 269—70. 7/5.) PROSKAUER.

Hertel, *Phenocollum hydrochloricum, ein neues Antipyreticum und Antirheumaticum.* Das Phenokoll (vgl. vorst. Referat) schmilzt im wasserhaltigen Zustande (1 Mol. Krystallw.) bei 95°, im wasserfreien Zustande bei 100,5°. Da die Base im W. wl. ist, empfiehlt sich für therapeutische Zwecke die Anwendung ihres Chlorhydrates. Sie ist für Tiere selbst vom Blute aus ungiftig, setzt in Dosen von 1 g die Fiebertemperatur um fast 2° herab, ohne daß dabei Collapserscheinungen und Cyanose beobachtet wurden. Es repräsentiert also somit die $1^1/_2$ bis doppelte Wirk. des Antipyrins. In Dosen von 0,5—1 g soll es ein vorzügliches Nervinum u. Antineuralgicum sein. Der Urin wird nach Aufnahme des Mittels dunkelbraun bis schwärzlich ausgeschieden. Indican und Hydrobilirubin waren darin nachweisbar. Ebenso hat das Mittel bei Rheumatismus gute Dienste geleistet. Ein Nachteil desselben besteht darin, daß seine Lsgg. bereits nach zwei Tagen der Zers. anheimfallen. (DMW. 1891. Nr. 15; ApZ. **6**. 247. 2/5.) PROSKAUER.

H. Thoms, *Spermin und Piperazin.* Vf. bespricht die Darst. des Spermins u. Piperazins, ihre chemischen und therapeutischen Unterschiede, wie dieselben in der Litteratur (von Pöhl **91.** I. 465; Schreiner **78.** 728; Ladenburg u. Abel **88.** 465; Sieber **90.** I. 584; Kobert **90.** I. 94; Hofmann u. a.) geschildert worden sind. Die therapeutische Verwendung des Piperazins, besonders als harnsäurelösendes Mittel verspricht von Bedeutung zu werden. Es besitzt selbst in gröfseren Dosen keine toxischen Wirkk. u. keine stimulierende Wirk. auf die Geschlechtsthätigkeit. Hingegen hat Umpfenbach (TMon. 1891. 250) gefunden, dafs ein gewisser Einflufs auf das uropoetische System ihm nicht abzusprechen sei. Die Urinmenge wird unter gewissen Verhältnissen entschieden gesteigert. Schultze (ibid.) hat das Piperazin bei Geisteskranken ohne Erfolg in Anwendung gebracht. (PCH. **32.** 305—10. 28/5.)

Proskauer.

L. Scholvien, *Jodophenin, ein neues Jodderivat des Phenacetins.* Versetzt man eine gesättigte k. Lsg. des Phenacetins mit Jodjodkaliumlsg. oder Bromid oder leitet Chlor ein bis zur Sättigung, so bleibt die Lsg. klar. Bei Ggw. von HCl entsteht durch Jod ein brauner, durch Brom ein gelber u. durch Chlor ein ebensolcher Nd. Der erstere, das Jodphenacetin oder Jodophenin wird am besten erhalten, sobald man 600 g Phenacetin in 5 kg Eg. l., 900 g HCl u. 3 kg W. mit einer Lsg. von 680 g Jod in 1360 g KJ u. 1360 g W. behandelt. Das Jodophenin schm. bei 130—131° unter Zers., l. sich in 20 Tln. k. Eg., in sd. HCl von 1,19, u. in A., wl. in Bzl., Chlf. u. fast unl. in W. Mit W. erhitzt, tritt Zers. ein; sehr leicht läfst sich das Jod durch Natronlauge oder Thiosulfat abspalten. Das Jodophenin enthält 51% Jod u. besitzt die folgende Konstitution:



Die antibakteriellen u. therapeutischen Wirkungen hat Vf. gleichfalls unters. u. haben die Verss. ermutigende Resultate ergeben; es wird darüber noch berichtet werden. (PCH. **32.** 311—12. 28/5. Berlin. Pharm. Ges.)

Proskauer.

L. Scholvien, *Phenacetinprüfung.* 1. Reines Amidophenetol l. sich in reinem Chloral farblos; beim Erhitzen unter Luftabschlufs bleibt die Lsg. farblos, unter Luftzutritt wird sie rosa. 2. Unreines Amidophenetol, sowie das salzsaure Salz desselben l. sich mit violetter bis dunkelroter Farbe im Chloral. 3. Ein Oxydationsprod. des Amidophenetols, das Azooxyphenetol, l. sich mit Rosafärbung im Chloral. 4. Chloral spaltet bei längerem Erhitzen HCl ab. 5. Phenacetin u. Chloral färben sich bei Ggw. von Luft rosa bis dunkelrot. Bei Abschlufs der Luft tritt keine Färbung ein. 6. Bindet man beim Erhitzen von Chloral mit Phenacetin die aus dem Chloral frei werdende HCl (z. B. durch $CaCO_3$), so tritt nur Rosafärbung, aber nicht violette oder dunkelrote Färbung auf. 7. Die Färbung der Phenacetinchlorallsg. kann ihren Grund entweder in einer Zers. des Phenacetins selbst während des Erhitzens mit Chloral unter Mithilfe der Luft haben, u. dann wäre die Färbung eine dem Phenacetin zukommende, oder aber sie hat ihren Grund in einer Verunreinigung des letzteren. Vf. neigt letzterer Ansicht zu u. glaubt, dafs im Phenacetin sich eine farblose Base (Leukobase) befinde; durch Oxydation geht diese in einen als Base farblosen Farbstoff über, u. diese wird erst durch das Hinzutreten der HCl zum eigentlichen Farbstoff, der sich im Chloral mit Rosafärbung l.

In der Diskussion giebt Ehrlich seiner Ansicht Ausdruck, dafs so minimale Beimengungen von unverändertem Phenetidin, wie sie in den besseren Handelssorten des Phenacetin vorkommen sollen, unmöglich eine schädliche Wirk. auf den Orga-

nismus ausüben können. Übrigens wirkt das Phenacetin in grofsen Gaben toxisch, ähnlich dem Phenetidin, indem es bei gewissen Versuchstieren die roten Blutkörperchen zerstört. Auch alle anderen untersuchten Antipyretica, z. B. Antipyrin, Kairin, Methacetin, Antifebrin, p-Bromacetanilid, Acet-p-amidobenzophenon wirken in gleicher Weise blutzerstörend. (PCH. **32.** 313. 28/5. Berlin. Pharm. Ges.) PROSK.

G. A. Raupenstrauch, *Das Lysol, seine Darstellung, Eigenschaften und Prüfung.* Die Darstellung des Lysols erfolgt, indem die höheren Teeröle, die bei der Darstellung der Carbolsäure als Nebenprodd. fallen, in fetten Ölen oder Fetten gelöst werden u. indem das Gemisch mit so viel Alkali, als zur vollständigen Verseifung des Fettes nötig ist, in der Wärme mit oder ohne Anwendung von A. als Lösungsmittel verseift wird. Dabei bleiben die höheren Phenole im freien Zustande, erhalten aber durch die Vermischung mit Fettseife die Eigenschaft, sich in W. zu einer klaren Lsg. zu lösen. Auch fertige Fett- oder Harzseifen erteilen, mit den Teerölen gemischt, diesen die Eigenschaft der völligen Löslichkeit, die nicht mit der Fähigkeit, Emulsionen zu bilden, zu verwechseln ist, welche die Kreoline besitzen. Der Grad der Löslichkeit hängt aufser von der Natur u. Menge der Seife auch von der Zus. der Teeröle ab; je reicher die letzteren an Kohlenwasserstoffen sind u. je höheren K. diese haben, um so geringer ist die Löslichkeit; Teeröle mit 80% Kohlenwasserstoffen vom K. über 200° können noch in Mengen von 30% l. gemacht werden. Auch Terpentinöl, Petroleum etc. kann man auf dieselbe Weise in wss. Lsg. bringen.

Beim Zufügen von W. zu Lysol wird dieses gelöst, bei steigendem Wasserzusatze wird die Lsg. dickflüssig bis halbfest, um bei noch mehr W. wieder dünnflüssig zu werden. Lysol u. W. sind also in jedem Verhältnisse mischbar, u. die Lsgg. trüben sich auch bei längerem Stehen nicht. Die Lsg. fühlt sich seifig an, ohne zu ätzen, u. wirkt wie Seife gut reinigend auf die Haut u. auf Wäsche, Holz etc. Für die antiseptische Wirk. hat sich die Bereitung des Lysols aus der bei 190—210° sd. Fraktion des Teeröles, welche die Kresole enthält, am wirksamsten erwiesen. Die Rk. ist neutral; sie darf aber nur mit Phenolphtaleïn in alkoh. Lsg. geprüft werden, weil in wss. Lsg. die Seife sich bekanntlich dissociiert u. Phenolphtaleïn rötet. Lackmus ist zur Bestimmung der Rk. ungeeignet, weil dasselbe auch durch überfettete Seifen gebläut wird. Über die antiseptische Wirk. des Lysols werden die Resultate von SCHOTTELIUS (**90.** II. 887), BEHRING (**91.** I. 323), BOER (**91.** I. 456), GERLACH (**90.** II. 159) u. a. mitgeteilt, aus denen der Schlufs gezogen wird, dafs das Lysol zu den besten Desinfizientien zu zählen sei. Die toxische Dose ist 2,39 pro kg Tier, während sie bei der Carbolsäure 0,3, bei dem Kreolin 1,1 g ist.

Das Lysol enthält 50% Kresole, u. zur Prüfung darauf empfiehlt es sich, 100 ccm zu destillieren, bis die Temperatur 210° erreicht, u. das Destillat im Mafscylinder aufzufangen. Der wss. Teil des Destillates darf nicht mehr als 15 ccm betragen, das durch etwas Kochsalz abgeschiedene Öl nicht weniger als 45 ccm. Carbolsäure ist in den Phenolen nicht enthalten. (Ar. **229.** 197—219. Wiesbaden. Lab. v. SCHMITT.) BODLÄNDER.

Val. Gerlach, *Über Lysol.* Vf. veröffentlicht von seinen in Gemeinschaft mit G. A. RAUPENSTRAUCH (s. vorst. Ref.), welcher die chemischen Verss. angestellt hatte, ausgeführten Arbeiten die bakteriologisch erzielten Resultate. Derselbe hat die von RAUPENSTRAUCH aus dem Kreolin isolierten, dann wieder in Emulsion gebrachten Teerölfraktionen einzeln auf ihre antimykotische Wirksamkeit geprüft und ist dabei zu mit HENLE (**89.** II. 102) übereinstimmenden Resultaten gelangt. Im Lysol gelang es, ein Präparat herzustellen, welches die noch dem Kreolin anhaftenden Mängel, vor allen Dingen die Wasserunlöslichkeit u. die Inkonstanz der Zus. des ersteren beseitigt. Die Prüfung des Lysols auf seine antibakteriellen Eigenschaften lieferte gleiche Ergebnisse, wie sie SCHOTTELIUS (**90.** II. 887) erlangt hatte, u. stellte Vf.

namentlich die Überlegenheit desselben dem Kreolin u. der Carbolsäure gegenüber, nicht allein für Reinkulturen von pathogenen Keimen, sondern auch für in Fäulnis begriffene Fll. fest. Gleich günstig fiel das Resultat für Lysol bei der Desinfektion von tuberkulösen Sputis u. Typhusstühlen aus. Eine 5%ige Lysollsg. vermag schon in 3 Stdn. Sputum zu desinfizieren, während dies bei Carbolsäure u. Kreolin von der gleichen Konzentration noch nach 24 Stdn. nicht der Fall war.

Das Lysol ist unter den Antisepticis, welche sich bezüglich ihrer Wirksamkeit mit demselben vergleichen lassen (insbesondere Carbolsäure, Kreolin, Sublimat), das bei weitem ungiftigste. Was nun seine praktische Verwertung anbetrifft, so gelingt die Desinfektion der Hände bei ausschliefslicher Verwendung einer einprozentigen Lsg.; medizinische Instrumente lassen sich durch 5—10 Min. lange Einw. einer 0,25%ig. Lsg. desinfizieren. Durch Besprengen der Wände mittels einer 3%ig. Lsg. lassen sich dieselben keimfrei machen. (ZH. **10.** 167—96. 18/6. [29/1.] Wiesbaden.) PROSK.

Rudolf Kürsten, *Über die Bestandteile von Rhizoma Podophylli.* Als wirksamen Bestandteil des Rhizoma Podophylli hatte PODWYSSOTZKI eine amorphe Substanz bezeichnet, das *Podophyllotoxin.* Dem Vf. gelang es, durch Lösen dieser Substanz in Chlf. u. fraktionierte Fällung durch PAe. aus der amorphen eine in kurzen Prismen krystallisierende Substanz vom F. ca. 104° zu erhalten, u. denselben Körper konnte er auch aus der amorphen *Podophyllinsäure* PODWYSSOTZKI's erhalten. Dafs er in der That den wirksamen Bestandteil des käuflichen Podophyllins dargestellt hatte, wurde durch NEUBERGER (**91.** I. 368) festgestellt. Gröfsere Mengen desselben Körpers wurden aus der durch PAe. von Fett befreiten Wurzel durch Chlf. ausgezogen, aus dem Chlf.-Extrakt durch Bzl. gelöst u. aus Bzl. krystallisiert. Durch Auswaschen der Krystalle mit 50%ig. A. u. Umkrystallisieren aus Bzl. u. aus h. 45%ig. A. wurde das krystallisierte *Podophyllotoxin* rein erhalten; es besitzt F. 93 bis 95°, ist in k. W., Ä., k. Bzl. wl., ll. in Aceton u. A., zl. in Eg. Die Lsgg. zeigen neutrale Rk. Beim Befeuchten der Krystalle mit konz. H_2SO_4 tritt kirschrote Färbung ein, die zuerst in Grünblau, später in Violett übergeht; konz. HNO_3 erzeugt Rotfärbung. MILLON's Reagens ergiebt in der Lsg. in Eg. deutliche Rotfärbung, Eisenchlorid oder Brom sind ohne Einflufs. In alkoh. u. Acetonlsg. zeigt der Körper eine 1,4 mal so starke Drehung nach links, als eine gleich konz. Traubenzuckerlsg. nach rechts dreht. Die Zus. ist $C_{23}H_{24}O_9 + 2H_2O$, u. die Bestimmung der Erhöhung des K. von Acetonlsg. bestätigte das dieser Formel entsprechende Molekulargewicht 444. Nach der ZEISEL'schen Methode ergab sich die Ggw. von drei Methoxylgruppen; Hydroxylgruppen sind nicht vorhanden. Beim Erhitzen mit Zinnstaub entstand ein krystallisierter Körper, der sich in A. u. Ä. mit blauer Fluoreszenz löste; es entwickelten sich bei der Erhitzung weifse Dämpfe, die zuerst nach Akroleïn, später nach Phenol rochen.

Bei langsamer Oxydation des Podophyllotoxins in Ggw. von Alkali durch verd. Permanganatlsg. entstand CO_2 in geringen Mengen, aufserdem braune amorphe Substanzen u. Körper, deren einer die *Podophyllsäure*, F. 158—160°, saure Rk. u. die Zus. $C_{20}H_{24}O_9$ oder vielleicht die des Anhydrids, $C_{20}H_{22}O_8$, besitzt. Von der Säure wurde ein Kupfersalz der Formel $(C_{20}H_{23}O_9)_2Cu$ dargestellt, bei dessen Verbrennung deutlicher Geruch nach Cumarin auftrat. Der andere, bei Oxydation durch Permanganat erhaltene Körper vom F. 190° lag in zu geringer Menge vor, als dafs er hätte analysiert werden können. Der Vf. hält es nach verschiedenen Anzeichen für wahrscheinlich, dafs im Podophyllotoxin ein Zimmtsäurekern enthalten sei.

Das von PODWYSSOTZKI neben dem Podophyllotoxin erhaltene krystallinische, weniger wirksame *Pikropodophyllin* konnte auch der Vf. darstellen. Sein F. wurde durch mehrfaches Umkrystallisieren auf 227° erhöht. Er hat die gleiche Zus. wie das Podophyllotoxin u. entsteht leicht u. fast vollständig aus ersterem beim Erhitzen der alkoh. Lsg. mit NH_3. Polymer ist der eine Körper gegen den anderen nicht,

da sich auch für das Pikropodophyllin aus der Bestimmung der Erhöhung des K. der Acetonlsg. das Molekulargewicht 444 ergab. Vielmehr sind beide Körper isomer u. sie unterscheiden sich durch F., durch das optische Verhalten, da das Pikropodophyllin inaktiv ist, durch die Löslichkeit, die beim Pikropodophyllin in allen Lösungsmitteln geringer is, als beim Podophyllotoxin, u. dadurch, dafs nur letzterer Körper die MILLON'sche Rk. giebt.

Die von PODWYSSOTZKI als amorph beschriebene *Pikropodophyllinsäure* wurde in sehr kleinen Mengen krystallisiert vom F. 156—158° erhalten, konnte aber nicht näher untersucht werden.

Auch ein sich dem Podophylloquercetin von PODWYSSOTZKI ähnlich verhaltender krystallinischer Körper, dessen Lsg. durch Eisenchlorid grün gefärbt wird, wurde aus den Wurzeln erhalten. Der Körper hat F. 275—277°, u. seine Elementaranalysen führten zu der Formel $C_{22}H_{18}O_{10}$. Der Körper giebt eine Acetylverb. vom F. 180 bis 182°, die sich aber ihrer Zus. nach nicht von dem Körper $C_{22}H_{18}O_{10}$, sondern von dessen Hydrat, $C_{22}H_{18}O_{11}$, ableiten läfst u. die Formel $C_{22}H_{12}O_{11}(C_2H_3O)_6$ hat. Eine analoge Zus., $C_{22}H_{12}O_{11}(C_7H_5O)_6$, besitzt auch das bei 239° schm. Benzoylderivat. Auch ein bei 137—139° schm. *Methylpodophylloquercetin* von der nicht sicher festgestellten Formel $C_{22}H_{16}O_{10}(CH_3)_8$ wurde erhalten. Die Annahme von PODWYSSOTZKI, dafs das Podophylloquercetin mit dem Quercetin identisch sei, teilt der Vf. nicht. (Ar. **229**. 220—48. Leipzig. Pharmakol. Inst.) BODLÄNDER.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. Lavenir, *Über eine Methode zur Bestimmung der optischen Elemente der Krystalle. Mit vier Holzschnitten.* Nach einer theoretischen Begründung der auf Anwendung des PULFRICH'schen Totalreflektometers basierten Methode wird deren Ausführung an zwei Beispielen, als welche Krystalle des *Ferrocyannatriums* u. des *Kupfersulfates* dienen, geschildert. (BMfr. **14**. 100—20. 1/6. [5/3.*] Paris.) NIES.

H. Precht, *Über das Vorkommen von Steinsalzkrystallen in Oktaedern und Pyramidenwürfeln im Stafsfurter Salzlager.* Vor einigen Jahren fand Vf. im Salzbergwerke Neu-Stafsfurt grofse durchsichtige Steinsalzkrystalle in folgenden Krystallformen: 1. in reinen Oktaedern; 2. in Kombinationen von Oktaedern u. Hexaedern; 3. in Kombinationen von Oktaedern, Hexaedern u. Pyramidenwürfeln, u. 4. in Kombinationen von Hexaedern u. Pyramidenwürfeln. 1—3 sind im oberen Steinsalzlager in einer Spalte gefunden worden, welche sich auf zwei Abbausohlen recktwinklig zum Einfallenden zeigte u. meist eng zusammengedrückt war. Die Spalte war frei von Salzölsung, die Krystalle waren völlig trocken und scharfkantig. Die Ggw. von H_3PO_4, H_3BO_3 u. anderen die Bildung von oktaedrischem NaCl befördernden Körpern war ausgeschlossen, höchstens war die NaCl-Lösung durch $MgCl_2$ verunreinigt. Fig. 8 zeigt einen fast allseitig vollkommen ausgebildeten Krystall (Kombination von Hexaeder, Oktaeder und Pyramidenwürfel). — 4 kam in der erwähnten Spalte nicht vor. Beim

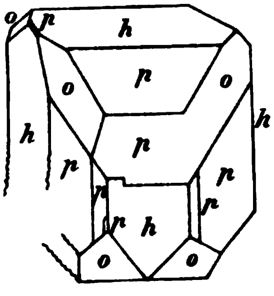


Fig. 8.

Abteufen eines Schachtes wurde in einem 40 m mächtigen Anhydritlager, welches zwischen dem oberen Steinsalze und dem über den K-Salzen befindlichen Salzthone liegt, Spalten bis zu 50 cm Weite beobachtet, welche frei von Fl. und bis zu 30 cm

Höhe mit NaCl-Krystallen ausgefüllt waren. Ein Teil der Hexaeder war durch Hinzutreten nicht völlig konz. Na-Cl-Lsg. teilweise gel. und mit treppenförmig an einander gerichteten Hexaeder- und Pyramidenwürfelflächen überzogen. Letztere sind nur durch Lösen des Würfels entstanden, da sämtliche an einem grofsen Hexaederkrystall vorkommenden Flächen parallel liegen. (ZAng. 1891. 293. [4. April.] Neu-Stafsfurt.) HEFELMANN.

G. Friedel, *Über einen Serpentin von Brewster, New-York. Mit sechs Holzschnitten.* Vor längerer Zeit (1874) hat J. D. DANA (Sil. [3.] **8**. 371 u. 447; Giefsener Jahresber. f. **1874**. 1284) eine ganze Reihe von Pseudomorphosen beschrieben, welche sämtlich der Magneteisenlagerstätte der Tilly-Fostergrube entstammen. Unter denselben befand sich ein Serpentin, dessen ausgezeichnete Spaltbarkeit nach den Flächen eines Würfels von DANA auf ein allerdings nicht näher bekanntes Muttermineral, nach welchem der Serpentin demnach pseudomorph wäre, zurückgeführt wurde. Der Vf. glaubt nun, aus seinen Unterss. u. Mikr. schliefsen zu dürfen, dafs das betr. Material nicht homogen ist, sondern aus einem Netzwerk rhombischer Lamellen besteht, welche sich unter oktaedrischen u. hexaedrischen Winkeln schneiden, also, wie der Boracit, einen mimetischen Krystall in TSCHERMAK's Sinne bilden. Die Zwischenräume zwischen den einzelnen Lamellen werden durch amorphe Substanz ausgefüllt. Es gelang, durch Zerkleinern und Schütten auf eine geneigte Papierfläche von den rhombischen Blättchen eine zur Analyse genügende Menge zu isolieren. Die Resultate (A.) stimmen mit denen der DANA'schen Analyse der ganzen Masse (B.) so nahe überein, dafs der Vf. die Blättchen und die Zwischenmafse für chemisch identisch hält, d. h. die Zwischenmafse für gewöhnlichen amorphen Serpentin, die Blättchen dagegen für eine krystallinische (rhombische) Modifikation desselben:

	SiO_2	$Al_2O_3.Fe_2O_3$	FeO	MgO	H_2O	Summe	D.
A. (DANA) . .	41,87	2,30	—	42,43	13,40	100,00	2,48
B. (FRIEDEL) .	41,98	—	2,87	41,38	13,78	100,01	2,48.

(BMfr. **14**. 120—27. 1/6. [5/3.*] Paris.) NIES.

L. Buchrucker, *Die Mineralien der Erzlagerstätten von Leogang in Salzburg. Mit 3 Tafeln und 2 Figuren.* Aus dem geologischen Teile der Arbeit, welchem eine Kartenskizze u. ein Profil beigegeben ist, sei entnommen, dafs in der Umgegend der altberühmten Lagerstätte Werfener Schichten, Verrucano, silurische Dolomite, silurische Schiefer, Grauwackenschiefer u. ein Diabasgestein entwickelt sind. Letzteres ist der Vf. geneigt, nicht als ein echtes Eruptivgestein, sondern vielmehr als eine Faciesbildung der Grauwackenschiefer, mit welchen es durch Übergänge verbunden zu sein scheint, zu betrachten. Erzbringer sind die Dolomite, u. der an drei Stellen, der Vogelhalte, dem Nöckelberge und im Schwarzleothale einst blühende Bergbau ist an unregelmäfsige Dolomit- und Quarzlinsen geknüpft, welche mit fahlbandartigen Zonen in Verbindung stehen, die noch die benachbarten Schiefer auf kurze Erstreckung mit Erzen imprägnieren (Nöckelberg.) Während heute nur ein geringer u. wenig geordneter Abbau stattfindet, hat früher selbst die Vogelhalte, die am wenigsten aufgeschlossene Lagerstätte, Kobalt- und Nickelerze, sowie auch etwas gediegen Silber geliefert. Notizen über einen Bergbau am Nöckelberg weisen bis in die Mitte des 16. Jahrhunderts zurück; 1812 kam derselbe zum Erliegen, wurde aber später noch einmal in Angriff genommen u. lieferte 1852: 8000 Zentner Scheide- u. Pocherze. Der Abbau galt einem kobalthaltigen Nickelerze. Am meisten bearbeitet u. deshalb auch am besten aufgeschlossen ist die Lagerstätte des Schwarzleothales, dessen silberhaltige Kupfer- u. Bleierze im Jahre 1794: 316,7 Ztr. Kupfer, im Jahre 1804: 182,5 Ztr. Kupfer, 448,5 Ztr. Blei und 105 Mark Silber lieferten. Das jetzige Darniederliegen soll nicht auf Armut an Erzen, sondern auf andere Ur-

sachen, Preisverhältnisse etc. zurückzuführen sein. Aus dem Verzeichnisse der als auf den Lagerstätten vorkommend verzeichneten Mineralien hat der Vf. eine Anzahl von Namen (Wismut, Strahlkies, Silberglanz, Flußspat, Kalkspat, Witherit, Weißbleierz, Schwerspat, Lazulith, Titanit) ausgeschieden, Namen, welche teils in der Litteratur sich vorfinden, teils auf den Etiketten der in den Sammlungen als von Leogang stammend liegenden Mineralien stehen. Ihre Anführung beruht auf Irrtümern in der Bestimmung der Mineralien selbst oder in der Angabe des Fundortes. Nach Abzug dieser Mineralien bleiben noch als sichere Vorkommnisse:

1. *Silber*. 2. *Quecksilber*, mit Zinnober stets innig verbunden. 3. *Antimonglanz* in büscheligen Aggregaten, aber nicht in meßbaren Krystallen. 4. *Amalgam*. 5. *Realgar*. 6. *Auripigment*, ganz vereinzelt. 7. *Rotnickelkies*, stets feinkörnig. 8. *Eisenkies*, weit verbreitet, doch stets in kleinen Mengen; die von BREITHAUPT angegebenen hohlen Pseudomorphosen nach Aragonit konnten weder am Orte, noch in den Sammlungen aufgefunden werden. 9. *Gersdorffit*, nur feinkörnig bekannt, übrigens nach einer von v. KRAATZ ausgeführten qualitativen Analyse auffallend wenig Arsen enthaltend. 10. *Speiskobalt*, krystallisiert, körnig und dicht. 11. *Arsenkies*, selten, in kleinen Krystallen oder feinkörnig. 12. *Bleiglanz* in silberhaltigen, fein- oder grobkörnigen Varietäten, nach v. ZEPHAROVICH auch krystallisiert. 13. *Kupferglanz* ganz vereinzelt. 14. *Kupferindig*; das Schwarzleothal ist der einzige Fundort, welcher Krystalle geliefert hat; an einem derselben wurde 4P.oP mit a : c = 1 : 1,1455 bestimmt (Zinnober 1 : 1,1448). 15. *Zinnober*, sehr selten in kleinen undeutlichen Krystallen, dagegen häufig die Thonschiefer färbend imprägnierend, Dolomit- u. Cölestinkrystalle überziehend; stete Begleiter sind kleine Quecksilberkügelchen. 16. *Buntkupfererz* in derbem Zustande häufig, selten in sehr kleinen, aus 001.111 bestehenden Krystallen. 17. *Kupferkies*, als feinkörnige Imprägnation des Lagergesteins und der Nebengesteine verbreitet, selten in kleinen Krystallaggregaten. 18. *Jamesonit*, angeblich früher vorgekommen. 19. *Fahlerz*; neben Bleiglanz das wichtigste Erz, doch nur selten in kleinen Krystallen; nach einer von v. KRAATZ ausgeführten qualitativen Analyse handelt es sich um ein etwas Silber enthaltendes Antimonfahlerz. 20. *Quarz* ist als Erzträger in derben graulichweißen Massen weit verbreitet, ebenso in den Schiefer durchschwärmenden Trümern und Adern; in Drusen des Dolomits endlich kommen kleine Krystalle, vermutlich jüngster Bildung vor.

21. *Dolomit* ist das häufigste Mineral als Grundmasse der Erzimprägnationen. Seine häufig in Drusenräumen auftretenden Krystalle liegen wegen ihres spitzrhomboëdrischen Habitus in den Sammlungen meist als Kalkspat, der aber auf der Lagerstätte gar nicht vorkommt. Der Spaltungswinkel wurde zu 105° 51′—106° 15,5′ bestimmt. Eine von v. KRAATZ ausgeführte Analyse ergab:

CO_2	FeO	CaO	MgO	Summe	$FeCO_3$	$MgCO_3$	$CaCO_3$
46,53[1]	2,23	40,44	10,80	100	3,70	22,68	72,21

[1] Aus der Differenz bestimmt.

22. *Aragonit* (hierzu eine Tafel). Das Mineral ist teils trüb und weiß, teils wasserhell und durchsichtig. Die Krystalle lassen sich unter drei Typen bringen: tafelige, säulige und spießige, unter denen die letzt genannten die jüngsten Bildungen sind. Die Krystalle des zweiten Typus sind sämtlich Zwillinge oder Drillinge nach dem gewöhnlichen Aragonitgesetz, und nach demselben sind auch die spießigen Krystalle zusammengesetzt, für welche aber nicht entschieden werden konnte, ob die spießige Endigung durch eine spitze Pyramide oder durch eine Verjüngung des Prisma erzeugt wird. Neu ist die Fläche 850, wogegen das sonst häufige Doma 021 vollkommen fehlt. Das Axenverhältnis wurde zu a : b : c = 0,62234 : 1 : 0,72122 bestimmt u. $2E_{Li}$ = 30° 38′; $2E_{Na}$ = 30° 43,5′; $2E_{Tl}$ = 30° 57,

gefunden. v. KRAATZ wies in einem wasserhellen Krystall vom zweiten Typus 1,27% Strontian nach.

23. *Strontianit* (hierzu eine Tafel). Außer in rosettenförmigen Aggregaten kommen die mit Ausnahme der kleinen wasserhellen quarzähnlichen stets gelblich, bräunlich oder rötlich gefärbten Strontianite in drei Krystalltypen vor: säulenförmig, tafelförmig u. in einer dem Quarze täuschend ähnlichen Kombination 110. 010. 111. 021. Alle Krystalle sind Zwillinge nach dem Aragonitgesetze; die besten Messungen führen zu a : b : c = 0,60990 : 1 : 0,72211. Von den Resultaten der optischen Unters. seien die Werte $2E_{Li}$ = 10° 30′; $2E_{Na}$ = 10° 36′; $2E_{Tl}$ = 10° 54′ gegeben.

24. *Malachit* kommt in Aggregaten häufig mit Kupferkies und Fahlerz im zersetzten Gestein vor. 25. *Kupferlasur* in sehr kleinen unmeſsbaren Krystallen ist ebenfalls Neubildung. 26. *Erdkobalt.* 27. *Anhydrit* wird in der Litteratur angegeben.

28. *Cölestin* (hierzu eine Tafel). Es lassen sich unter den Krystallen vier Typen unterscheiden: barytähnliche, dünntafelige (bisweilen wasserhell, meist weiſs, gelblich, bräunlich, niemals blau, sehr geringe Spuren von Barium und Calcium enthaltend), nach der Brachyaxe säulige (selten farblos, meist grünlich oder himmelblau, stark calciumhaltig), nach der Brachyaxe spieſsige (himmelblau, stark calciumhaltig) u. nach der Vertikalaxe kurzsäulige (weingelb). Der letztgenannte, für Cölestin neue Typus wurde nur an einer Stufe beobachtet. Die Messungen ergaben vier neue Formen: 0.1.10; 0.1.20; 1.10.10 u. 214 und, unter Zugrundelegung verschiedener Winkel, die Axenverhältnisse a : b : c = 0,78199 : 1 : 1,28380, und a : b : c = 0,78035 : 1 : 1,28919.

$$2E_{Li} = 86^\circ\,33'\,0''; \quad 2E_{Na} = 87^\circ\,40'\,20''; \quad 2E_{Tl} = 88^\circ\,3'\,38''.$$

29. *Gips* kommt nur in der Form eines Lagers, offenbar als eine sekundäre Hohlraumausfüllung vor. 30. *Kobaltblüte*, erdig und in kleinen Krystallnadeln. 31. *Nickelblüte*, erdig. 32. *Pharmakolith*, erdig oder in kleinen Krystallaggregaten. Die Arbeit schlieſst mit paragenetischen Bemerkungen und der Aufführung von zehn Altersfolgen der in den Hohlräumen u. auf Klüften vorkommenden Mineralien. (ZKr. **19**. 113—66. 9/6. München.) NIES.

L. J. Igelström, *Plumboferrit, ein neues Mineral von der Manganerzgrub Jakobsberg bei Nordmarken in Wermland.* Das dem Franklinit und Jakobsit verwandte, aber nicht wie diese Zink oder Mangan, sondern Blei enthaltende Mineral kommt auf der genannten Grube in blätterigen Massen vor und bildet, gewöhnlich mit Jakobsit innig gemengt, Gänge und Adern von etwa 5 cm Mächtigkeit im körnigen Kalksteine. Es ist heller als der begleitende Jakobsit, hat hochroten Strich und ist fast gar nicht magnetisch. Die Analyse führt zu der Formel $R^{II}R^{VI}_2O_4$. 1. Analyse. — 2. Dieselbe nach Abzug des $CaCO_3$ (7,95%). — 3. Werte der Formel; anstatt der im Original angegebenen Zahlen wurden dieselben für R^{VI}_2 = Fe_2 u. für R^{II} = Fe : Mn : Pb : Ca : Mg = 5 : 1 : 3,5 : 1 : 1,5 berechnet.

	Fe_2O_3	FeO	MnO	PbO	CO_2	CaO	MgO	Summe
1. (gef.)	55,58	9,83	2,00	21,29	3,50	6,00	1,80	100
2. (korr.)	60,38	10,68	2,20	23,12	—	1,95	1,67	100
3. (ber.)	59,12	11,09	2,19	24,03	—	1,72	1,85	100.

(ZKr. **19**. 167—70. 9/6. Sunnemo. Schweden.) NIES.

A. Hahn, *Thomsonit von Mettweiler bei St. Wendel. Mit einer Figur.* Die kleinen Kryställchen, vorherrschend aus den Pinakoiden gebildet, welche nach oben durch die Basis oder ein sehr flaches Doma begrenzt sind u. auſserdem Prisma und Pyramide sehr klein tragen, fanden sich als jüngste Bildung in den Hohlräumen eines stark zersetzten Feldspatporphyrits, die auſserdem Quarz, Kalkspat, mitunter

auch eine dem Delessit ähnliche Substanz enthielten. Genaue Messungen ließen sich nicht ausführen. Mikrochemische Reaktionen ergaben die Anwesenheit von Natrium u. Calcium. (ZKr. **19.** 171—73. 9/6. [März.] Straßburg.) Nies.

J. F. Kemp, *Gestreifte Magnetitkrystalle aus Minneville, Lake Champlaingebiet, Staat New-York. Mit 5 Figuren.* Die Arbeit giebt eine nähere Unters. der früher schon (**90.** II. 263) erwähnten Magneteisenkrystalle. Außer den auch an anderen Fundorten beobachteten Streifungen parallel den Oktaederkanten lassen einige Krystalle auch Streifensysteme senkrecht untereinander u. zu einer oktaedrischen Kante erkennen, ja mitunter treten auch Linien auf, welche sich unter 85—86°, u. solche, welche sich unter 76—77° schneiden. Bei der Unters. u. Mk. ergiebt sich, daß die Streifen zackig u. uneben sind, auch stehen sie mit offenbaren Ätzgrübchen in Verb., so daß der Vf. sie als reihenweise angeordnete Figuren natürlicher Ätzung erklärt. Es gelang auch, wenigstens zweierlei der Streifensysteme, nämlich die parallel zur oktaedrischen Kante u. die sich senkrecht unter einander schneidenden durch künstliche Ätzung darzustellen. Die Krystalle liegen in einem körnigen Magneteisen und fallen beim Zerschlagen derselben heraus. An ihren gelegentlichen Berührungsstellen entstehen Flächen, welche durchaus das Ansehen von Krystallflächen haben, vom Vf. aber wohl mit Recht, da sie Hemiëdrie beim Magneteisen voraussetzen und zu sehr komplizierten Parametern führen, als zufällige Berührungsflächen zweier benachbarter Individuen aufgefaßt werden. Eine Teilbarkeit endlich nach den Flächen des Rhombendodekaeders wird als Folge von Gleitflächen erklärt, diese selbst auf dynamisch-geologische Wirk. zurückgeführt, „von welchen die Gegend zahlreiche Spuren zeigt.“ Das die Krystalle bergende körnige Magneteisen bildet ein 3—4 m mächtiges Lager im Gneiß; bis Ende 1889 hat man der Grube 40 000 Tonnen Erz entnommen, welches mit 68,6 % metallischen Eisens das reinste Erz ist, das je in größerer Menge in den Vereinigten Staaten gewonnen wurde. (ZKr. **19.** 183—87. 9/6. Ithaka. New-York.) Nies.

K. v. Kroustchoff, *Über die Tschermak'sche Feldspattheorie.* Es handelt sich um den Nachweis des Zusammenhangs der optischen Eigenschaften und der chem. Zus. im Falle eines Feldspats aus einem granitischen Gesteine aus dem Altai. Die optische Unters. lieferte das Resultat, daß die Auslöschungsschiefe sowohl auf der Fläche 001, als auch auf 010 fast = 0 ist, welchen Fall die von Schuster berechneten und gezeichneten Kurven für einen Plagioklas mit etwa 29% Anorthit und 71% Albit angeben. Damit stimmt nun die chem. Zus. vollkommen überein, denn zwei, von Kroustchoff (Nr. 1) u. Chechoukoff (Nr. 2) ausgeführte Analysen ergaben folgende Resultate:

	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Glühv.	Summe	D.
1.	58,891	25,382	4,684	0,120	7,652	1,354	1,165	99,248	2,6769 [1]
2.	59,199	25,281	4,818	—	7,530	1,192 [3]	1,626	99,646	2,6778 [2]

[1] Bei 17°. — [2] Bei 13,5°. — [3] 0,79 Na_2O entsprechend.

Zur Berechnung der Stellung des Feldspats in der Tschermak'schen Mischlingsreihe bedient sich der Vf. einer sehr einfachen, von Fedoroff angegebenen Berechnungsmethode. Bezeichnet man die in Frage kommenden Bestandteile: Kieselsäure, Thonerde, Kalk u. Natron, mit Si, Al, Ca u. Na, giebt ihnen, je nachdem sie sich auf Albit oder auf Anorthit oder den einzuordnenden Plagioklas beziehen, die Indizes ab, an oder pl, so erhält man die drei Gleichungspaare, deren Resultate sich unter einander kontrollieren:

A	B	C
$nSi_{ab} + oSi_{an} = Si_{pl}$;	$nSi_{ab} + oSi_{an} = Si_{pl}$;	$nSi_{ab} + oSi_{an} = Si_{pl}$
$nNa_{ab} + oNa_{an} = Na_{pl}$;	$nAl_{ab} + oAl_{an} = Al_{pl}$;	$nCa_{ab} + oCa_{an} = Ca_{pl}$

Setzt man die von TSCHERMAK u. SCHUSTER für Albit (Si_{ab} = 68,6; Al_{ab} = 19,6; Ca_{ab} = 0; Na_{ab} = 11,8) u. Anorthit (Si_{an} = 43,0; Al_{an} = 36,9; Ca_{an} = 20,1 Na_{an} = 0) berechneten Werte u. die der Analyse (Si_{pl} = 59,2; Al_{pl} = 25,3; Ca_{pl} = 4,8 Na_{pl} = 8,3 (einschlieſslich des K_2O) ein, so erhält man aus A : n : o = 73 : 27; aus B = 81 : 19 und C = 71 : 29, im Mittel 71 Ab + 29 An in vollkommener Übereinstimmung mit dem Resultate der optischen Untersuchung. (Cr. **112**. 1070—72. [11/5.*].) NIES.

W. Cross, *Über Alaunstein und Diaspor von den Rosita-Hügeln, Custer County, Colorado.* 1. *Geologische Skizze der Gegend.* Aus archäischen Schichten steigt eine Anzahl von Bergen auf, deren Material vulkanischer Natur ist. Auf der HAYDEN'-schen Karte von Colorado hat der aufnehmende Geologe, F. M. ENDLICH, diese vulkanischen Gesteine durchaus als *„Trachoreït“* eingetragen, während in Wirklichkeit eine groſse petrographische u. Altersverschiedenheit des betreffenden Materials vorliegt. Das relativ älteste Gestein ist ein Glimmer führender Hornblendeandesit; dann folgten die Eruptionen zweier Andesite, von denen der eine basischer, der andere saurer, als der älteste ist. Hierauf erumpierten Rhyolithe, dann ein Glimmer führender Augitandesit u. endlich ein Trachyt. Nur das letztgenannte Gestein ist frisch, die älteren zum Teil gänzlich zers. infolge der Durchfeuchtung mit Thermen, welche wohl auch das Auftreten schmaler erzführender Mineralgänge erklären. Namentlich an zwei Stellen, dem Democrat-Hill u. dem Mount Robinson, hat sich eine vollkommene Solfatarenthätigkeit entwickelt, deren Prod. ein sehr widerstandsfähiges Gestein ist, welches sich klippenartig von den durch Erosion abgerundeten Bergformen der übrigen Gesteine abhebt.

2. *Das Alaunstein führende Gestein vom Democrat-Hill.* Das zellige Gestein besteht auſser Quarz aus einem dem Orthoklas ähnlichen, aber bei genauerer Unters. optisch einaxigen, nach der Basis spaltbaren Mineral, welches in Übereinstimmung mit der unten gegebenen (wie die übrigen von L. G. EAKINS ausgeführten) Analyse Nr. 1 sich als Alaunstein bestimmen lieſs, so daſs das Gestein aus etwa einem Drittel von letzterem u. etwa zwei Drittel von Quarz bestehen würde.

3. *Das Alaunstein und Diaspor führende Gestein vom Mount Robinson.* An diesem Fundorte ist das Gestein viel weniger einheitlich als am ersteren. Bestimmte Varietäten sind fast identisch mit dem Alaunsteinquarzgestein vom Democrat-Hill u. führen nach der Analyse Nr. 2, aus der Schwefelsäure berechnet, 23,96% Alaunstein, wobei der Überschuſs an Al_2O_3 auf Kaolin zurückführbar ist. In einer anderen Varietät wurden unregelmäſsige Körner eines zuerst wieder für Alaunstein gehaltenen Minerals gefunden. Die Analyse (Nr. 3) aber ergab nur wenig SO_3, und da bei einer Behandlung mit HF 17,79% des betreffenden Minerals ausgezogen werden konnten, welche die Zus. unter 4 hatten, so ist die Bestimmung als Diaspor wohl um so zuverlässiger, als sich derselbe auch in besseren u. gröſseren Krystallen in Hohlräumen einzelner herabgerollter Blöcke des Gesteins vorfand. Eine Analyse dieses von MELVILLE (vgl. das folgende Referat) krystallographisch unters. Materials ergab die Werte unter Nr. 5, mit welchen die für die Formel des Diaspors berechneten unter Nr. 6 genügend übereinstimmen.

4. *Pseudomorphosen von Alaunstein.* Aus einem verlassenen Schachte der Rosita-Hills stammt eine Quarzbreccie, deren Fragmente von kleinen Quarzkrystallen überkleidet sind, während sich in Hohlräumen neben gröſseren Quarzen tafelförmige Krystalle vorfinden, deren optisch-krytallographische Unters. sie als Aggregate um einen wasserhellen Kern herum erkennen läſst, wobei die peripherischen Individuen sich optisch zwar übereinstimmend mit dem Kerne, aber von anderer Orientierung verhalten. Die chemische Unters. (Nr. 7) führt auf Alaunstein, dessen Gehalt an SiO_2 u. Mk. sich als Quarzbeimengung herausstellt. Die eigentümliche Aggregierung

glaubt der Vf. auf eine intermittierende Solfatarenthätigkeit zurückführen zu sollen, deren erster Akt den Alaunstein, von dem nur der Kern noch erhalten ist, erzeugte. während der Ruhe wurden peripherisch um den unangegriffenen Kern herum anderweitige Mineralien gebildet, die bei Wiederbeginn der Solfatarenthätigkeit zu Alaunstein zurückverwandelt wurden, doch so, daſs ihre Orientierung sich unabhäng von dem erhaltenen Kerne vollzog; er spricht dieser Auffassung entsprechend von *Alaunstein pseudomorph nach Alaunstein.*

5. *Genese der beschriebenen Gesteine.* Alaunstein findet sich entweder als das Prod. der Einw. vitriolisierenden Eisenkieses oder als Folge der Solfatarenthätigkeit. Den geschilderten Verhältnissen nach unterliegt es keinem Zweifel, daſs es sich hier um den letzteren Fall handelt. Schwieriger ist die Erklärung der Bildung des Diaspors. Um seine Ansicht, daſs es sich um ein weiteres Zersetzungsprod. des Alaunsteins handelt, zu stützen, erinnert der Vf. daran, daſs bei der Darst. von Alaun aus Alaunstein der letztere leicht geröstet u. mit W. ausgezogen wird; während Alaun in Lsg. geht, bleibt ein unl. Thonerdehydrat zurück.

Analysen: 1. Gestein vom Democrat-Hill. — 2. Alaunstein führende Varietät vom Mount Robinson. — 3. Diaspor führendes Gestein von letzterem Fundorte. — 4. Fluſssäureauszug aus diesem Gestein. — 5. Diasporkrystalle. — 6. Formel des Diaspors. — 7. Pseudomorphosen von Alaunstein.

	SiO_2	SO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
1.	65,94	12,47	12,95	0,55	—	—	2,32	1,19	4,47	99,89
2.	69,67	9,27	13,72	—	Spur	0,07	2,44	0,34	4,73	100,24
3.	76,22	0,29	19,45	Spur	—	Spur	Spur	Spur	3,82	100,02[1]
4.	—	—	84,67	—	—	—	—	—	n. best.	—
5.	—	—	83,97	—	—	—	—	—	15,43	99,40
6.	—	—	85,07	—	—	—	—	—	14,93	100
7.	2,82	35,91	38,91	—	Spur	0,35	4,03	4,32	13,03	99,37.

[1] Einschlieſslich 0,11% TiO_2 u. 0,13% P_2O_5.

(Sil. [3.] **41.** 466—75. 1/6.) Nies.

W. H. Melville, *Über Diasporkrystalle. Mit einer Figur.* Die Unterss. beziehen sich auf Cross' Funde (vergl. das vorige Referat) u. ergeben zweierlei Typen für die Diasporkrystalle: lichtbraun gefärbte, nach der Vertikalaxe gestreckte Krystalle mit starker Entwickelung des Brachypinakoids u. weiſse, meist undurchsichtige von pyramidaler Entwickelung. In guter Übereinstimmung mit den von Dana gegebenen Zahlen fand der Vf. $\breve{a}:\bar{b}:\dot{c}$ = 0,6457 : 1 : 1,0689. (Sil. [3.] **41.** 475—77. 1/6. [24/2.] Washington. Chem. Lab. der geolog. Landesunters. der Vereinigten Staaten.) Nies.

C. H. Snow, *Türkis im südwestlichen Teile von Neumexiko.* Es hat sich herausgestellt, daſs alte Bauten (rohe Schächte u. Stollen) in den Burrobergen, südwestlich von Silver City, Grant County, Neu-Mexico, früher den Indianern zur Türkisgewinnung gedient haben. Das Gestein, in welchem der Türkis nur sehr vereinzelt aufgefunden wird, ist ein Gemenge von grauem Quarz u. weiſsem Feldspat. Etwa 1,5 km davon entfernt hat man vor längerer Zeit auf Kupfererze geschürft; die Veranlassung zu dem Versuch, der natürlich resultatlos blieb, war ein von einem förmlichen Netzwerk kleiner Türkisadern durchzogenes Ganggestein, dessen grüne Färbung als von Kupfererzen herrührend gedeutet worden war. Es werden noch zwei weitere Fundorte in Neumexico angegeben. (Sil. [3.] **41.** 511—12. 1/6.) Nies.

W. T. Brigham, *Über die neue Eruption des Kilauea.* Die Arbeit giebt einen ausführlichen Bericht über die mit der in der Nacht vom 6. zum 7. März beginnen-

den Eruption verbundenen Veränderungen des berühmten Vulkans auf Hawai. Beigegeben sind seitens der Redaktion des „Sil." Berichte von Tagesblättern. (Sil. [3.] **41.** 507—10. 1/6. [8/4.] Honolulu; Sil. [3.] **41.** 516. 1/6. [30/4.].) NIES.

Patente.

F. von Heyden Nachfolger, Radebeul bei Dresden. *Reindarstellung von Guajacol und Kreosol.* Die Reindarstellung von Guajacol u. Kreosol aus Mischungen mit anderen Phenolen geschieht durch Überführung dieser Mischungen in die Bariumsalze u. Trennung der schwer löslichen Bariumsalze des Guajacols u. Kreosols von den leichter löslichen der beigemengten Phenole, wie sich solche besonders im Buchenholzteerkreosot finden. Aus den mit Salzsäure zerlegten Bariumsalzen des Kreosols u. Guajacols werden die letzteren mit Wasserdampf übertrieben u. durch Rektifikation getrennt. (Pbl. **12.** 236. DRP. 56 003. 5/8. 90.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. — *Darstellung von künstlichem Indigo.* Durch Erhitzen von Monochloressigsäure mit Anthranilsäure auf ca. 100° mit oder ohne Gegenwart von Wasser wird die Phenylglycin-o-carbonsäure

$$C_6H_4<^{NH-CH_2-COOH}_{COOH}$$

erzeugt. Erhitzt man die neue Säure oder ein Salz derselben mit überschüssigem Kalkhydrat, Barythydrat oder Ätzkali über 200°, so bildet sich eine Leukoverb., deren alkalische Lsg. an der Luft Indigo abscheidet. In saurer Lsg. liefert sie durch Zusatz von Eisenchlorid oder einem anderen der gebräuchlichen Oxydationsmittel ebenfalls Indigo. (Pbl. **12.** 287. DRP. 56 273. 11/6. 90.)

Firma **C. F. Böhringer & Söhne**, Waldhof bei Mannheim. *Darstellung von Isoecgonin und von Derivaten desselben.* Die Darst. des Isoecgonins geschieht durch Einw. ätzender Alkalien, wie Kalilauge u. Natronlauge, oder alkalischer Erden, wie Ätzbaryt, oder kohlensaurer Salze, wie Soda etc. auf Cocaïn, Ecgonin u. die vom Ecgonin sich ableitenden sogen. Nebenalkaloide des Cocaïns u. auf die Spaltungsprodd. des Cocaïns u. der Nebenalkaloide, gemäfs dem im Anspruche I. des Patentes Nr. 47 602 angegebenen Verfahren, wobei indessen die Einw. des Alkalis so lange fortgesetzt wird, bis das Isoecgonin zum Hauptprod. des Verfahrens geworden ist. Die Darst. des Isococaïns (Benzoylisoecgoninmethylesters), der Benzoylisoecgoninäthyl-, propyl-, isobutyl- u. amylester geschieht durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die entsprechenden Isoecgoninester oder durch Esterifizierung des Benzoylisoecgonins mittels der entsprechenden Alkohole u. Salzsäure. Isovaleryl-, Cinnamyl- u. Phtalylisoecgoninmethylester werden erhalten durch Behandlung des Isoecgoninmethylesters mit Isovaleryl-, Cinnamyl- oder Phtalylchlorid. Die neuen Alkaloide sollen zu medizinischen Zwecken Verwendung finden, insbesondere ist das Isococaïn dadurch von dem gewöhnlichen Cocaïn ausgezeichnet, dafs man damit viel schneller Anaesthesie zu bewirken vermag. (Pbl. **12.** 251. DRP. 55 338. 13/2. 90.)

A. Memminger, Charleston, V. St. A. *Darstellung von schnell trocknendem Superphosphat.* Die natürlichen Phosphate werden mit ca. 5% Flufsspat zusammengemahlen, durch ein mäfsig feines Sieb gegeben u. mit ca. 45% Schwefelsäure von 50° Bé. aufgeschlossen. Ein in dieser Weise erhaltenes Superphosphat soll beim blofsen Liegen an der Luft schon nach 48 Stdn. getrocknet sein. (Pbl. **12.** 205. DRP. 55 926. 27/6. 90.)

Notizen.

R. Helmhacker, *Über das Vorkommen und die Produktion des Platins am Ural.* (BHZ. **50.** 157—61.)

A. Mayer, *Über die Entwickelung des landwirtschaftlichen Versuchswesens in den Niederlanden.* (LVSt. **38.** 441—46.)

Schlufs der Redaktion: den 30. Juni 1891.

Chemisches Central-Blatt.

1891 Band I. | No. 4. | 22. Juli.

Anorganische Chemie.

G. Wyrouboff, *Über die Krystallform zweier Dichromate. Mit 3 Holzschnitten.* 1. *Natriumdichromat*, $Na_2Cr_2O_7.2H_2O$. Die monoklinen Krystalle sind teils nach 100 dick tafelförmig, teils prismatisch entwickelt; $\breve{a} : \breve{b} : \breve{c}$ = 0,5912 : 1 : 0,5698; ac = 85° 5′. Dufet untersuchte die Substanz optisch u. fand für die Linie D : V = 83° 54′ und den Winkel zwischen spitzer Bisektrix und Vertikalaxe = 82°. Mit den von Münzing (**88**. 540) für das gleiche Salz gefundenen Daten sind die von dem Vf. gefundenen durchaus unvereinbar: nur die Angaben über das Krystallsystem stimmen überein.

2. *Strontiumdichromat*, $SrCr_2O_7.3H_2O$. Die nach 100 dick tafelförmigen monoklinen Krystalle verlieren das W. bei 110° (ältere Angaben behaupteten erst bei 260°); $\breve{a} : \breve{b} : \breve{c}$ = 0,6023 : 1 : 0,5460; ac = 87° 28′. Dufet bestimmte für den Strahl D : 2V = 20° 28′, die spitze Bisektrix als positiv. Eine Analyse ergab 23,81% Sr (ber. 24,42) u. 15,86% H_2O (ber. 15,07%). (BMfr. **14.** 77—82. 14/5. [12/3.*] Paris.)

Nies.

G. Wyrouboff, *Über die Krystallformen einiger Ceriumsalze. Mit 6 Holzschnitten.* Die Arbeit, ursprünglich unternommen, um der Frage nach dem Atomgewicht des Cers durch die Unters. der isomorphen Bezüge näher zu treten, hat in dieser Hinsicht noch keinen Abschlufs gefunden, wohl aber den bis jetzt bekannten Doppelsalzen der Cer-Didymgruppe einige neue Glieder beigefügt. Bei den bis jetzt bekannten 6 Sulfaten u. Selenaten ist die verschiedene Stufe der Hydratisierung auffallend, die auch in dem Mangel einer Isomorphie zwischen den Salzen ihren Ausdruck findet. Es sind nämlich von den sechs Salzen:

1. $K_2SO_4 . 3CeSO_4 . 2H_2O$;
2. $Tl_2SO_4 . 3CeSO_4 . 4H_2O$;
3. $(NH_4)_2SO_4 . 3CeSO_4 . 8H_2O$;
4. $(NH_4)_2SO_4 . 3DiSO_4 . 8H_2O$;
5. $(NH_4)_2SeO_4 . 3DiSeO_4 . 10H_2O$;
6. $K_2SeO_4 . 3DiSeO_4 . 10H_2O$

nur die unter Nr. 3 u. 4 aufgeführten mit gleichem Gehalt an W. isomorph.

1. *Ammoniumceriumsulfat*, $(NH_4)_2SO_4.3CeSO_4.8H_2O$. Obgleich das Salz schon lange bekannt, sind die vorliegenden doch die ersten Messungen, welche vollkommene Isomorphie mit dem entsprechenden Didymsalz und ein monoklines System mit den Elementen $\breve{a} : \breve{b} : \breve{c}$ = 0,3501 : 1 : 0,4627; ab = 83° 34′ ergaben. Schwache Dispersion mit $\rho < v$; 2V = 89° 24′.

2. *Thalliumceriumsulfat*, $Tl_2SO_4.3CeSO_4.4H_2O$. Das in der Kälte swl., in der Wärme etwas mehr l. Salz wird durch Mischung der beiden gel. Einzelsalze erhalten. Die Analyse ergab:

	SO_3	CeO	Tl_2O	H_2O	
1. (gef.)	n. best.	29,49	36,72	6,15	—
2. (ber.)	27,90	28,86	36,96	6,28	100.

Hinsichtlich des Ganges der Analyse wird darauf aufmerksam gemacht, dafs

vor Fällung der Schwefelsäure durch Barytsalz das Cer durch Oxalsäure auszufällen ist, weil sonst regelmäfsig ein Teil des Cers (1—3%) zugleich mit der Schwefelsäure niedergeschlagen wird. Die Messung der monoklinen Kryst. führt zu $\breve{a} : \breve{b} : \breve{c}$ = 1,1309 : 1 : 0,7059; ab = 88° 7′. Die Sprödigkeit des Materials liefs keine genauere optische Unters. zu.

3. *Kadmiumceriumsulfat*, $3CdSO_4.CeSO_4.6H_2O$. Eine Schwierigkeit für die Darstellung des Doppelsalzes liegt in der grofsen Verschiedenheit der Löslichkeit der Einzelsalze, die aber wenigstens zum Teil überwunden wird, wenn man der stöchiometrischen Mischung beider Salze die Hälfte des Gewichts an Schwefelsäure beisetzt. Es fällt dann zuerst Ceriumsulfat, später bilden sich aber weifse Krusten und in ihnen sehr kleine Krystalle, beide dem gleichen Doppelsalz angehörig, wie die Analysen zeigen.

1. Kruste. — 2. Krystalle. — 3. Die letztere Analyse nach Abzug des Überschusses an Schwefelsäure, welche als Mutterlauge in den Krystallen eingeschlossen war. — 4. Werte der Formel.

1.	(gef.)	35,59	40,90	11,50	11,76	100,81
2.	(gef.)	35,88	41,26	11,63	11,25	100,02
3.	(korr.)	34,79	41,95	11,82	11,44	100
4.	(ber.)	34,70	41,62	11,97	11,71	100.

Die Messung der Krystalle ergab ein rhomb. System mit a : b : c = 1,1336 : 1 : 0,7535; dagegen erlaubte die milchige Färbung derselben keine optische Unters.

4. *Unterschwefligsaures Cerium*. Je nach der bei der Darst. des Salzes (Zers. von unterschwefelsaurem Barium durch Ceriumsulfat oder durch Neutralisierung der Unterschwefelsäure durch Cercarbonat) angewandten Temperatur erhält man zwei durch ihren Gehalt an W. verschiedene Salze: bei 15—17°: $CeS_2O_6.5H_2O$ (A.) und über 20°: $CeS_2O_6.H_2O$ (B.) Beide bilden nach 001 dicktafelförmige trikline Krystalle mit folgenden Elementen:

A. a : b : c = 0,5917 : 1 : 1,1912; bc = 86° 38′; ac = 81° 26′; ab = 105° 21′;
B. a : b : c = 0,5807 : 1 : 1,203; bc = 96° 18′; ac = 89° 25′; ab = 96° 9′.

Optisch unterscheiden sie sich dadurch, dafs bei A. die Dispersion unbedeutend mit $v < \rho$ ist, bei B. grofs mit $\rho < v$.

Die Analysen beider Salze ergaben folgende Werte:

	CeO	SO_3	SO_2	H_2O	Summe	$D.^{15^\circ}$
A. 1. (gef.)	32,40	23,41	44,13 (SO₂ + H₂O)		99,94	2,288
2. (gef.)	32,16	n. best.	n. best.	25,72	—	—
3. (ber.)	32,06	23,23	18,58	26,13	100	
B. 4. (gef.)	39,71	n. best.	30,07 (SO₂ + H₂O)		—	2,631
5. (ber.)	40,52	29,37	30,11 (SO₂ + H₂O)		100	—

Während alle übrigen Salze der Unterschwefelsäure sich beim Erhitzen unter Abgabe von schwefeliger Säure in Sulfate verwandeln, zeigen die beschriebenen Ceriumsalze die Anomalie, dafs zwar beim Beginn der Erhitzung etwas schwefelige Säure abgeschieden wird, dann aber bis über 300° kein weiterer Gewichtsverlust eintritt. Es vollziehen sich dabei Umsetzungen, welche durch die beiden Gleichungen:

$$3(CeS_2O_6.5H_2O) = CeS_2O_6.2CeSO_4.15H_2O + 2SO_2 \text{ und}$$
$$4(CeS_2O_6.\ H_2O) = CeS_2O_6.3CeSO_4.\ 4H_2O + 3SO_2$$

charakterisiert werden. Rechnerisch bedeutet die erstere Gleichung einen Verlust von 38,51% (gef. 38,10%), die letztere einen solchen von 23,37% (gef. 24,00%). Beständig sind die durch diese teilweise Zers. entstandenen Gemische von Unter-

schwefelsäure- u. Schwefelsäuresalzen nur im trockenen Zustande: beim Befeuchten u. gelinden Erhitzen wird heftig schwefelige Säure entwickelt, und das Salz wandelt sich schnell in Sulfat um. (BMfr. **14.** 83—98. 2/6. [12/3.*] Paris.) NIES.

W. A. Noyes, *Das Atomgewicht des Sauerstoffes.* Um den Einwand von KEISER (**91.** I. 913) zu prüfen, dafs aus dem festen Ätzkali, welches in des Vfs. Verss. zur Reinigung des Wasserstoffes benutzt worden war, bei der Verflüssigung durch Absorption von W. eingeschlossene Luft entweichen u. den Wasserstoff verunreinigen könne, brachte der Vf. unter der Luftpumpe 12—15 ccm ausgepumptes W. mit 10 g festem Ätzkali zusammen u. mafs das dabei entweichende Gas; es bestand aus 0,42, resp. 0,63 mg Stickstoff u. 0,10, resp. 0,16 g Sauerstoff. Eine daraus berechnete Korrektur für den Fehler in der Atomgewichtsbestimmung des Sauerstoffes würde den Wert für O von 15,896 auf 15,898 steigern. — Betreffs der Unterss. von KEISER hält der Vf. daran fest, dafs beim Leiten des Sauerstoffes u. der Luft durch ein langes Kautschukrohr dasselbe W. habe aufnehmen können. (AmCh. **13.** 354—55. Rose Polytechnic Inst.) BODLÄNDER.

Moritz Traube, *Über Sulfurylhyperoxyd (Sulfurylholoxyd.)* BERTHELOT hatte durch die Einw. von dunklen elektrischen Entladungen auf ein Gemenge von Sauerstoff mit SO_2 oder SO_3 u. durch Elektrolyse einer 40%ig. H_2SO_4 an der Anode höhere Oxyde des Schwefels erhalten, welche er für miteinander identisch hielt und als Überschwefelsäure bezeichnete. Der auf dem ersterwähnten Wege dargestellte krystallisierte Körper hat die Zus. S_2O_7, u. dieselbe Zus. nahm BERTHELOT ohne Analyse auch für den elektrolytisch erhaltenen an.

In Wirklichkeit hat aber der bei der Elektrolyse von 40%ig. H_2SO_4 an der Anode erhaltene Körper die Zus. SO_4, u. ist kein Säureanhydrid, sondern *Sulfurylhyperoxyd.* Die Isolierung des Körpers gelang nicht, da bei Neutralisierung der H_2SO_4 haltigen elektrolytischen Lsg. durch Bariumcarbonat der Körper SO_4 sich vollständig zers., also im reinen W. nicht existenzfähig ist. Beständig ist der Körper dagegen in einer Lsg. von Phosphorsäure, die dadurch bereitet wurde, dafs in die elektrolysierte H_2SO_4 Bariumphosphat im Überschusse eingetragen wurde. Das Filtrat enthält die Verb. SO_4 neben Phosphorsäure u. Bariumphosphat u. wurde untersucht, indem in einem Teile desselben durch gemessene Mengen Ferrosulfat der aktive Sauerstoff zur Oxydation des $FeSO_4$ verwandt u. der Rest an $FeSO_4$ durch Permanganatlsg. zurücktitriert wurde. In einem anderen Teile der Fl. wurde durch Kochen mit HCl u. $BaCl_2$ das Hyperoxyd unter Entstehung von SO_3, resp. Bariumsulfat zerstört, u. aus dem erhaltenen $BaSO_4$ wurde die Menge SO_3 in der Verb. berechnet. Es ergab sich das Gewichtsverhältnis $SO_3 : O = 5 : 1$ (gef. 5,1 : 1 u. 5,0 : 1), also die Formel SO_4 oder S_2O_8 für die Verb.

Wäre die Verb. ein Säureanhydrid, so müfste sie Salze von der Formel SO_5K_2 geben, deren Lsg. beim Kochen in Sauerstoff u. neutrales Kaliumsulfat zerfallen, also neutral bleiben würde. Als die elektrolytische H_2SO_4 bei —10° durch Natriumcarbonat neutralisiert wurde, trat keine erhebliche Zers. der Verb. SO_4 ein, welche also aufser in Säuren auch in Lsgg. von Alkalisulfat beständig ist. Beim Kochen der neutralisierten Lsg. nimmt dieselbe saure Rk. an, u. bei Unters. der Menge der gebildeten Säure ergab sich, dafs auf 1 Tl. aktiven Sauerstoffes in der unzers. Fl. 5 Tle. freie Säure, als SO_3 berechnet, entstanden waren. Dadurch war der Beweis geliefert, dafs SO_4 keine Säure, sondern ein neutraler Körper ist. Da der Körper, wie früher gezeigt worden war (**89.** II. 236), zum Typus des Wasserstoffsuperoxydes gehört, kommt ihm die Konstitution $SO_2(O_2)$ zu. (B. **24.** 1764—70. Breslau.) BODLÄNDER.

Ch. Blarez, *Löslichkeit von Kaliumchlorat.* Die Löslichkeit in reinem W. läfst sich nach der folgenden Formel berechnen, welche die Menge des Salzes in 100 ccm Fl. für Temperaturen zwischen 0° u. 30° angiebt:

$$Q_\vartheta = 3,2 + 0,109\,\vartheta + 0,0043\,\vartheta^2.$$

Gesättigte Lsgg. des Chlorates, welche mit Ätzkali oder einem l. Kalisalze versetzt werden, scheiden einen Teil des Chlorates ab. Verss., welche Vff. bei 13° mit Bromkalium anstellte, zeigten, daſs die Summe des in Lsg. bleibenden Chlorates u. des Kaliums des Bromkaliums konstant ist, u. daſs diese Summe gleich ist dem Gewichte des Chlorates, welches reines W. unter denselben Verhältnissen l. kann. Nach der oben gegebenen Formel l. 100 ccm bei 13° 5,34 g Chlorat u. bei derselben Temperatur l. 100 ccm auch:

$$0{,}8\ g\ KBr\ (= 0{,}26\ g\ K) + 5{,}06\ g\ KClO_3 = 5{,}32\ g\ KClO_3 + K$$
$$1{,}0\ g\ \text{„}\ (= 0{,}327\ \text{„}) + 5{,}04\ \text{„}\ \text{„} = 5{,}36\ \text{„}\ \text{„}\ \text{„}.$$

Im Mittel aller elf Verss., von welchen die zwei oben stehenden Beispiele sind, ergiebt sich als Summe für $KClO_3$ + K. 5,32. Man kann für 13° (auf andere Temperaturen wurde die Unters. noch nicht ausgedehnt) die Löslichkeit des Kaliumchlorates in den Lsgg. von Kalisalzen durch folgende Formel ausdrücken:

$$Q_\vartheta = (3{,}2 + 0{,}109\,\vartheta + 0{,}0043\,\vartheta^2) - K \text{ des zugesetzten Salzes.}$$

Neutrale Mineralsalze des Kaliums verhalten sich gesättigten Lsgg. von Kaliumchlorat gegenüber wie Bromkalium. (Cr. **112**. 1213—15. [25/5.*].) SACHSSE.

Van Lessen, *Über ein Tripelsalz der salpetrigen Säure $PbCuK_2(NO_2)_6$*. Durch Vermischen einer Lsg. von Kupfernitrat u. Bleiacetat mit einer Lsg. von Kaliumnitrit entsteht auf Zusatz von Essigsäure ein Nd., der aus kubischen grünschwarzen Krystallen besteht (vergl. BEHRENS **91**. I. 804). Die Krystalle haben braunen Strich u. D^{15}. 3,345; aus der gelbgrünen Lsg. derselben scheiden sich hexagonale Tafeln aus, die sich auf Zusatz von KNO_2 in die kubischen Krystalle umwandeln. Die Analyse führte zu der Formel $PbCuK_2(NO_2)_6$. (RPB. **10**. 13—14.) BODLÄNDER.

A. Chenevier, *Verfahren zur Reinigung des Schwefelkohlenstoffes, ohne Anwendung von Destillation.* Man befreit CS_2 wie folgt von seinem unangenehmen Geruche: Auf 1 l CS_2 giebt man 0,5 ccm Br u. läſst 3—4 Stdn. stehen. Nach dieser Frist entfernt man das Br durch Schütteln mit einem kleinen Überschusse KOH-Lsg. oder mittels Cu-Spänen. Ist das Präparat dadurch trübe geworden, so genügt Schütteln mit etwas trockenem KCl u. nachheriges Filtrieren, um ein klares Präparat zu erzielen. Der so gereinigte CS_2 ist farblos, von angenehmem Geruche, hinterläſst keinen Rückstand beim Verdunsten u. löst Br, ohne verändert zu werden. (Bull. Soc. de Bord.; L'Union pharm. **32**. 204; ChZ. **15**. Rep. 162.) HEFELMANN.

Max Pöpel, *Über Selbstentzündung von Schwefelkohlenstoff.* Bei Verwendung von CS_2 als Extraktionsmittel für Öle etc. sind öfters Explosionen u. Brände beobachtet worden, ohne daſs CS_2 mit Flammen oder glühenden Körpern in Berührung gekommen war. Vf. beobachtete einen Fall, bei welchem durch den Reibungswiderstand an einem Rohrbogenstücke ein Gemisch von Luft u. CS_2-Dampf bis zur Entzündungstemperatur erhitzt u. dadurch zur Explosion gebracht wurde. Weitere Versuche ergaben, daſs erhitzte Metallrohre (von Cu oder Fe), durch welche Dampf von 3—4 Atm. (= 135—145°) geleitet wird, solche Gemische leicht entzünden, u. zwar um so leichter, je mehr CS_2 zugegen ist. In einem neuen kupfernen Wärmeschranke entzündete sich CS_2-Dampf regelmäſsig bei 96—98°; nach Überstreichen der blanken Flächen mit Thon trat die Entzündung nicht mehr spontan auf. — Aus seinen Verss. zieht Vf. den Schluſs, daſs alle Dampfrohre, Hähne u. Ventile in Räumen, in welchen mit CS_2 gearbeitet wird, sorgfältig zu umkleiden sind, u. daſs man, um das Entweichen des CS_2 möglichst zu verhindern, ohne jeden Druck arbeiten muſs. Hält man das Kühlwasser immer niedrig (10—12°), so sind die durch die entweichende Luft verursachten Verluste gering; die Kühlfläche werde möglichst reichlich bemessen. (ChZ. **15**. 822—23.) HEFELMANN.

Adolphe Minet, *Elektrolyse der Borsalze und Siliciumsalze im geschmolzenen Zustande.* Bei der Zers. eines Doppelsalzes von Chloraluminium u. Chlornatrium, welches etwas Si enthielt, erhielt SAINTE CLAIRE-DEVILLE eine Art von grauem Gusse, der schmelzbar u. krystallisiert war u. aus einer Verb. von Aluminium und Silicium bestand. Behandelt man diese M. mit Salzsäure, so erhält man graphitähnliches Silicium. In dem vom Vf. angewandten Verfahren wird das von DEVILLE benutzte Aluminiumsalz durch ein Gemenge von Chlornatrium u. dem Doppelsalze von Fluoraluminium u. Fluornatrium ersetzt, denen man Thonerde u. Kieselsäure zusetzt. Das Bad l. nur geringe Mengen dieser Oxyde, der gröfste Teil derselben bleibt einfach in Suspension. Als industriell wichtig sollen diese Verss. nach dem Vf. zeigen, dafs man durch elektrische Behandlung von Aluminiummineralien (weifse u. rote Bauxite) u. von natürlichen Aluminiumsilikaten die ganze Reihe von Legierungen des Eisens, Siliciums, Aluminiums u. zum Schlusse der Operation chemisch reines Aluminium darstellen kann. Zur Elektrolyse der Borsalze ersetzt man in dem Fluoraluminiumbade die Kieselsäure durch Borsäureanhydrid. (Cr. **112**. 1215—18. [25/5.*].) SACHSSE.

Gaetano Magnanini, *Katalytischer Einflufs der Säuren auf die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Jodwasserstoff.* Die Bestimmungen, welche den Gegenstand dieser Arbeit bilden, stehen in Beziehung zu einer früheren Arbeit des Vfs. über die Wirk. der Mineralsäuren auf die Geschwindigkeit der Rk. zwischen HJ u. HBr. Vf. hat da gezeigt, dafs bei Anwendung verschiedener HCl-Mengen Geschwindigkeiten erhalten werden, welche in viel stärkerem Mafse steigen, als die Mengen der angewandten HCl. Er untersucht nunmehr den Einflufs der HCl auf analoge Prozesse u. namentlich auf die Rk. zwischen HJ u. H_2O_2, welche nach der Gleichung $H_2O_2 + 2J = 2H_2O' + 2J$ verläuft u. zu den Rkk. zweiter Ordnung gehört. (Gz. **19**. 476—90. 15/5. [März.] Messina.) SACHSSE.

Max Rosenfeld, *Notizen über Natrium.* 1. Natrium, welches unter Steinöl sich mit einer Kruste überzog, putzt man mit 1 Tl. Amylalkohol u. 3 Tln. Petroleum, wäscht mit Petroleum, das 5% Amylalkohol enthält, u. bewahrt es in Petroleum mit 1% Amylalkohol. Das sich auf dem Metalle allmählich absetzende Natriumamylat kann mit Filtrierpapier leicht abgerieben werden. — 2. Zur Darst. von Amalgam wird nach 1. gereinigtes Na mit Hilfe eines Drahtes an einem Tiegeldeckel befestigt u. in das im Tiegel befindliche Hg eingetaucht, worauf die Reaktion unter Zischen u. Feuererscheinung erfolgt. — 3. In einer Mischung von 1 Teil Amylalkohol und 9 Teilen Petroleum lassen sich Na und K — beide nach 1. gereinigt — leicht zur HALLOCK'schen Legierung zusammenpressen. — 4. Die Vereinigung von Na mit S läfst sich gefahrlos zeigen, wenn 1 g Na mit 3 g NaCl verrieben werden, und die Mischung ohne Druck mit 0,7 g Schwefelkalium gemengt wird. Bei mehr S erfolgt schnellere und heftigere Reaktion. (B. **24**. 1658—60. 8/6. [21/5.] Teschen. Staatsrealschule.) WAGNER.

Bohuslav Brauner, *Atomgewicht des Lanthans.* In seiner letzten Abhandlung über die Reduktion von O-Verbb. durch Lanthan (**91**. I. 911) hält WINKLER als Atomgewicht des Lanthans 180 u. als Formel für dessen Oxyd LaO_2 für wahrscheinlich, wobei er sich unter anderem auch auf die früheren Resultate von RAMMELSBERG, ZSCHIESCHE u. ERK beruft, welche 135 oder 45 × 3 ergeben hatten, was, mit 4 multipliziert, zu dem von WINKLER bevorzugten Atomgewichte 180 führt. Vf. hatte durch Überführung des Lanthanoxydes, La_2O_3, in Sulfat das Atomgewicht 138,21 erhalten, u. hält die Annahme für zulässig, dafs das von den genannten drei Forschern benutzte Lanthanoxyd infolge eines kleinen Gehaltes an Yttrium ein zu kleines Atomgewicht ergab. Auch andere Umstände sprechen gegen das Atomgewicht La = 180, so die danach sich ergebende Atomwärme, das Molekularvolum u.

die ausgesprochen basischen Eigenschaften des Lanthanoxydes. Auch die Thatsache, daſs das Lanthan gleich dem Cer eine Wasserstoffverb. bildet, findet, wie Vf. zeigt, auch unter der Annahme La = 138,2 eine Erklärung. (B. **24**. 1328—31. 11/5. [23/4.] Prag.) SACHSSE.

J. W. Retgers, *Über die Zersetzung des Kaliummanganates durch Ammoniumsalze.* Bekanntlich werden Lsgg. von Alkalimanganaten auf Zusatz einer Säure nach der Gleichung zers.:

$$3K_2MnO_4 + H_2SO_4 = 2KMnO_4 + 2K_2SO_4 + MnO_2.$$

Dieselbe Zers. erfolgt, wie der Vf. beobachtete, auch in stark ammoniakalischer Lsg. auf Zusatz eines Ammonsalzes einer beliebigen Säure, nicht aber auf Zusatz von Alkalisalzen. Man kann auch die durch eine Säure in Rot veränderte Grünfärbung der Manganatlsg. durch NH_3 nicht wieder herstellen, während dies leicht durch Ätznatron oder Ätzkali gelingt. Zur Erklärung dieses Verhaltens weist der Vf. darauf hin, daſs auch schon starke Verdünnung mit W. das Manganat in Permanganat verwandelt, indem nach der Gleichung

$$3K_2MnO_4 + 2H_2O = 2KMnO_4 + 4KOH + MnO_2$$

das Kali, welches nur schwach an die Mangansäure gebunden ist, schon durch viel W. derselben entzogen wird. Dasselbe geschieht durch Ammonsalze, welche ihre Säure an das Kali abgeben u. NH_3 entbinden, das aber nicht im stande ist, mit der Mangansäure in Verb. zu treten. Vielmehr bleibt die Säure frei u. zerfällt in Permangansäure u. Mangansuperoxyd. Es findet also ähnliches statt wie bei der Zers. von Alkalisilikaten durch Ammonsalze in Alkalisalze, Kieselsäure u. freies NH_3. (RPB. **10**. 1—3. Haag.) BODLÄNDER.

H. M. Vernon, *Über Mangantetrachlorid.* PICKERING hatte 1879 aus einer Reihe von Verss. den Schluſs gezogen, daſs beim Lösen von MnO_2, Mn_3O_4 oder Mn_2O_3 in HCl in der Kälte immer die Verb. Mn_2Cl_6 gebildet werde, u. daſs das darüber hinaus frei werdende Chlor als solches in der Fl. gelöst sei. Wäre PICKERING's Ansicht richtig, so müſste von dem beim Lösen von MnO_2 in HCl gebildeten disponiblen Chlor die eine Hälfte schnell entweichen, die andere, die chemisch gebunden wäre, länger zurückgehalten werden. Des Vfs. Verss. ergaben aber, daſs kein solcher Unterschied in der Geschwindigkeit des Entweichens der einen Hälfte gegenüber der anderen Hälfte stattfinde. Es wurde untersucht, in welcher Zeit ein Luftstrom von wechselnder Geschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen Chlor aus seinen Lsgg. in verd. HCl entferne, u. damit wurde verglichen die Geschwindigkeit, mit der das Chlor aus Lsgg. von MnO_2 in HCl entfernt wurde. Es ergab sich, daſs die letzteren Lsgg. um so langsamer Chlor abgeben, je kälter sie sind, u. daſs bei —26° in 2 Stdn. nur 1,8% des disponiblen Chlors entfernt werden. Die Bild. eines festen Hydrates des Chlors war nicht die Ursache, daſs das Chlor in der Lsg. zurückgehalten wird, da solche Hydrate durch HCl zerstört werden. Es ist also der Schluſs zu ziehen, daſs beim Lösen von MnO_2 in HCl $MnCl_4$ gebildet wird.

Die Zers. der Lsgg. von $MnCl_4$ wurde in einem Apparate untersucht, der auf dem Prinzip der V. MEYER'schen DD.-Bestimmung beruhte, wobei also das entwickelte Chlor Luft verdrängte, die über W. aufgefangen u. deren Volum in kurzen Zwischenräumen abgelesen werden konnte. Die bei Temperaturen von 16,2 bis 75° vorgenommenen Verss. zeigten keine Bild. eines intermediären Chlorides, Mn_2Cl_6, bei der Zers. von $MnCl_4$ an. Die Zers. verlief regelmäſsig, bis nur noch $MnCl_2$ in der Lsg. vorhanden war. Auch bei der Auflösung von Mn_3O_4 u. Mn_2O_3 in HCl verlief die Entwickelung des Chlors so, daſs man das Eintreten der folgenden Rkk. beim Auflösen annehmen muſs:

$$Mn_2O_3 + 6HCl = MnCl_4 + MnCl_2 + 3H_2O$$
$$Mn_3O_4 + 8HCl = MnCl_4 + 2MnCl_2 + 4H_2O.$$

Pickering führt zum Beweise seiner Auffassung an, daſs, wenn man die Lsg. von MnO_2 in HCl in W. gieſst, dabei nur 50% im Maximum des angewandten MnO_2 wieder gewonnen werden, weil die Lsg. Mn_2Cl_6 u. freies Chlor enthält; enthält aber das MnO_2 noch MnO, oder ist $MnCl_2$ zugegen, so erhält man, weil sich dann mehr Mn_2Cl_6 bilden kann, das gesamte angewandte MnO_2 beim Verdünnen der Lsg. wieder. Im ersten Falle finden die Rkk. statt:

$$2MnO_2 + 8HCl = Mn_2Cl_6 + 4H_2O + Cl_2$$
$$Mn_2Cl_6 + 2H_2O = MnO_2 + MnCl_2 + 4HCl,$$

im zweiten Falle verlaufen die Umsetzungen nach den Gleichungen:

$$MnO_2 + 4HCl + MnCl_2 = Mn_2Cl_6 + 2H_2O$$
$$Mn_2Cl_6 + 2H_2O = MnO_2 + MnCl_2 + 4HCl.$$

Der Vf. erhielt bei Wiederholung der Verss. von Pickering ähnliche Ergebnisse; er deutet dieselben aber dahin, daſs $MnCl_4$ in Ggw. von $MnCl_2$ beständiger sei, als für sich. Aus demselben Grunde müſste auch die Ggw. von freiem Chlor die Zers. von $MnCl_4$ verhindern, u. aus einer mit Chlor gesättigten Lsg. von MnO_2 in HCl müſste man mehr MnO_2 beim Verdünnen wieder erhalten, als bei Abwesenheit von Chlor. Dies ist aber nicht der Fall, vermutlich weil dieses auf $MnCl_2$ keine Einw. hat. Wenn $MnCl_4$ bei niederer Temperatur beständiger ist als bei höherer, so liegt das daran, daſs in den Lsgg. die Moleküle $MnCl_4$, $MnCl_2$ u. freie Chloratome im Gleichgewichte sind u. daſs die freien Chloratome sich bei niederer Temperatur nicht so leicht in die unwirksamen Chlormoleküle umsetzen können. (PMg. **31.** 469 bis 484. Oxford.) Bodländer.

Ludwig Mond u. **Raffaello Nasini**, *Nickeltetracarbonyl.* Vff. haben die physikalischen Eigenschaften des von Mond u. Langer (**90.** II. 331) entdeckten Nickeltetracarbonyls, namentlich dessen D. u. Brechungsvermögen untersucht. Der Dampf der Verb. brennt mit leuchtender Flamme, die durch die Abscheidung von metallischem Nickel bewirkt wirkt u. ein kontinuierliches Spektrum giebt. In einer Geissler'schen Röhre bei 5 mm Druck erhält man nur das Spektrum des Kohlenoxydes. Die Bestimmung des DD. führte auf die Formel $Ni(CO)_4$, womit auch die nach der Raoult'schen Methode in Bzl.-Lsg. ausgeführte Gefrierpunktsbestimmung im Einklange steht. Das D. war bei den Temperaturen von:

0°	8°	14°	20°	25°	30°	36°
1,36153	1,34545	1,32446	1,31032	1,29832	1,28644	1,27132.

Hieraus berechnet sich das Volum nach der Formel:

$$V_t = 1 + 0,001\,6228\,t + 0,000\,006\,068\,t^2 + 0,000\,000\,005\,05\,t^3.$$

Der mittlere kubische Ausdehnungskoeffizient zwischen 0° u. 36° ist 0,001 853. Das Nickeltetracarbonyl hat nach dem Äthyläther u. dem Chloräthyl den gröſsten mittleren Ausdehnungskoeffizienten unter allen gut untersuchten organischen Fll. Unter unorganischen Fll. hat nur das Siliciumchlorid einen höheren Koeffizienten. Die Dispersion des Tetracarbonyls ist sehr stark. Je nachdem man zur Berechnung die Formel von Ketteler oder Gladstone anwendet, wird das Dispersionsvermögen etwas schwächer oder stärker als das des Schwefelkohlenstoffes. Nach den weiteren Beobachtungen der Vff. zeigt das Nickel unter allen bisher untersuchten Elementen die gröſsten Unterschiede in der atomistischen Refraktion. Das atomistische Brechungsvermögen des Nickels in dem Tetracarbonyl ist drei- bis viermal gröſser als das, welches das Ni im metallischen Zustande oder in Form von Salzen besitzt. Es bestätigt dies die von vielen gemachte Annahme, daſs die hauptsächlichste Ursache der Schwankung des Brechungsvermögens der Elemente in der Veränderung der

Valenzen begründet sei, u. daſs das Brechungsvermögen mit dem Verbindungsvermögen steigt. Denn während das Ni gewöhnlich zweiwertig ist, ist es in dem Tetracarbonyl aller Wahrscheinlichkeit nach achtwertig. (BAL. **7.** 411—18. [10/5*.].) Sachsse.

Léon Pigeon, *Neue krystallisierte Verbindungen von Platinchlorid mit Salzsäure.* Die bekannte Chloroplatinsäure hat die Zus. $PtCl_4.2HCl.6H_2O$. Man kann noch zwei andere ähnliche Verbb. darstellen, nämlich $PtCl_4.2HCl.4H_2O$ u. $PtCl_4.HCl.2H_2O$. Die erste Verb. wird erhalten, wenn man die roten Krystalle von $PtCl_4.2HCl.6H_2O$ in wenig W. l. u. der konz. Lsg. viel Schwefelsäure zusetzt. Es fällt ein gelber, sich am Boden sammelnder Nd. aus, welcher aus gut ausgebildeten, auf das polarisierte Licht wirkenden Krystallen besteht. Dieselben sind zerflieſslich und müssen auf porösem Porzellan in trockner Luft getrocknet werden. Das zweite Chlorhydrat $PtCl_4.HCl.2H_2O$ erhält man, indem man die gewöhnliche Verb. bei 100° im Vakuum bei Anwesenheit von geschmolzenem Kali erhitzt. Die Krystalle der Verb. schm. zuerst in ihrem Wasser bei 60° u. geben eine bewegliche Fl., dann entwickelt letztere Gasblasen, wird dick u. erstarrt zuletzt zu einer braunroten krystallinischen M. von der angegebenen Zus. Erhitzt man $PtCl_4.HCl.2H_2O$ unter denselben Bedingungen noch weiter auf 200°, so entweicht der Rest von HCl u. W. u. man erhält wasserfreies Platinchlorid, welches kein Chlor verliert, so lange die Temperatur unter 220° bleibt. (Cr. **112.** 1218—20. [15/5.*].) Sachsse.

G. Geisenheimer, *Doppelchloride und Bromide des Iridiums und Phosphors.* (An. [6.] **23.** 231—88. — C. **90.** II. 204. 331.) Arendt.

Guntz, *Silberchlorür.* Vf. hat gezeigt (**91.** I. 960), daſs man durch Einw. von Phosphortrichlorid auf Silberfluorür das Silberchlorür erhalten kann. Je nach der dabei angewandten Temperatur hat das Chlorür eine zwischen dunkel Rotviolett u. Schwarzviolett liegende Farbe, namentlich ruft Licht den letzteren Farbenton ohne Chlorverlust hervor. Durch Wärme zers. sich das Chlorür rasch in Silber u. Chlorid, wie man leicht an dem dabei stattfindenden Farbenwechsel des Chlorürs, welches blaſsgelb wird, erkennen kann. Einw. von verd. Salpetersäure auf das Chlorür findet nicht statt, konz. Salpetersäure reagiert namentlich in der Wärme, und man erhält Chlorid mehr oder weniger mit Chlorür vermischt in Form verschieden gefärbter Lacke (Photochlorüre von Carey Lea). Cyankalium löst das Chlorür unter Zersetzung:

$$Ag_2Cl + KCy = Ag + AgCy.$$

Diese Rk. gestattete, die Bildungswärme der Verb. zu bestimmen. Dasselbe Gewicht Chlor entwickelt dieselbe Menge Wärme, gleichgiltig ob es sich mit Ag oder mit Ag_2 verbindet, nämlich 29,2 Cal. in dem ersten, 29,7 Cal. in dem zweiten Falle. Dasselbe ist auch der Fall bei den Fluorverbb., wo die Bildung von Ag_2F 24,9 und die Bildung von AgF 25,6 Cal. entwickelt. Kennt man die Bildungswärme von Ag_2Cl, so kann man berechnen:

$$2AgCl = Ag_2Cl + Cl - 28,7 \text{ Cal.}$$

Diese Thatsache ist mit bezug auf die Rolle des Chlorürs in der Photographie sehr wichtig, worauf Vf. zurückkommen wird. (Cr. **112.** 1212—13. [25/5.*].) Sachsse.

M. Carey Lea, *Allotropisches Silber. — Teil III. Blaues Silber, lösliche und unlösliche Formen.* (Forts. zu **91.** I. 782). Allotropisches Silber kann auſser nach den früher mitgeteilten Methoden auch auf mehrere andere Arten erhalten werden. Löst man in zwei Litern W. 40 g NaOH u. 40 g *Dextrin* und fügt dazu allmählich eine Lsg. von 28 g $AgNO_3$ in wenig W., so entsteht zuerst ein Nd. von Ag_2O, der sich schnell löst. Die nur 1% Ag enthaltende Lsg. ist vollkommen schwarz u. wird bei der Verdünnung rot, bei stärkerer Verdünnung gelblich. Mineralsäuren fällen daraus

das gesamte Silber, Essigsäure nur einen Teil. Der Nd. scheint ganz unl., filtriert man ihn aber ab und wäscht ihn aus, so geht nach einiger Zeit die Fl. trübe durch u. läfst beim Stehen einen unlösl. Nd. fallen, behält aber bei vollkommener Durchsichtigkeit eine rosenrote Farbe, die von einer überaus geringen Menge gelösten Silbers herrührt. Dinatriumphosphat fällt schon in geringsten Mengen, obwohl die Fll. alkalisch sind, das gesamte Silber, u. dieses wird nach langem Auswaschen zum Teil l. — Die Farbe u. die Eigenschaften des allotropischen Silbers ändern sich sehr bei kleinen Verschiedenheiten in den Versuchsbedingungen. Ganz rein konnten die Ndd. nie erhalten werden; sie enthielten 92,86—96,64% Ag. Auch *Tannin* reduziert Silber aus seinen Salzlösungen zu allotropischem Silber. Am besten stellt man sich dasselbe her, indem man zu einer Lsg. von 24 g trocknem Na_2CO_3 in 1200 ccm W. 72 ccm einer filtrierten 4%igen Lsg. von Gallusgerbsäure fügt und dazu allmählich eine konz. wss. Lsg. von 24 g $AgNO_3$. Auch andere Carbonate, namentlich die der Erdalkalien geben mit Tannin allotropisches Silber.

Die „intermediäre" Form des allotropischen Silbers scheint krystallinisch zu sein. — Der Vf. glaubt, dafs, ebenso wie das allotropische Silber die atomistische Form des Silbers darstellt, die auf verschiedene Weisen erhaltenen pyrophorischen Modifikationen der Metalle, wie die des Eisens, Nickels, Kobalts u. Bleis, die Eigenschaft sich an der Luft schnell zu oxydieren, nicht von ihrer feinen Verteilung haben, sondern von ihrem atomistischen Zustande. Schwefel, welchen man durch Sublimation oder Fällung in sehr fein verteilter Form erhält, oxydiert sich trotz seiner grofsen Verwandtschaft zum Sauerstoff nicht, weil er molekular ist. Blei, Chrom, Mangan, deren Lsgg. in Quecksilber die Metalle im atomistischen Zustande enthalten, bleiben bei vorsichtiger Dest. des Quecksilbers nach JOULE in pyrophorischem Zustande zurück, und das spricht dafür, dafs dieser Zustand auf der atomistischen Konstitution beruht. (PMg. **31.** 497—504. Philadelphia.) BODL.

Hans von Strombeck, *Ergänzung zur Bestimmung der Verdampfungswärme des flüssigen Ammoniaks.* Die Verdampfungswärme des flüssigen NH_3 war in der früheren Arbeit (**91.** I. 489) nur annähernd bestimmt worden; die genaue Bestimmung, von der alle Einzelheiten mitgeteilt werden, führte in 11 Versuchen, deren Ergebnisse von — 293,2 bis — 300,8 schwankten, zu dem Mittelwerte von — 296,5 französischen, entsprechend — 533,7 englischen Wärmeeinheiten. (TFr. Mai; Sep. v. Vf.) BODLÄNDER.

Organische Chemie.

R. Zaloziecki, *Über die chemische Konstitution der Sauerstoffverbindungen (Säuren) im Erdöl.* Vf. verwandelte die Rohsäuren in Ester, fraktionierte und verseifte die Fraktionen, K. 225—230° (annähernd $C_{12}H_{22}O_2$), K. 230—235° (annähernd $C_{13}H_{24}O_2$) u. K. 235—240° (annähernd $C_{14}H_{26}O_2$). Auf grund der Analysen der Ester u. Säuren schliefst Vf., dafs ungesättigte Verbb. vorliegen, da die Säuren weder Brom aufnehmen — in der Hitze werden sie unter HBr-Entwickelung bromiert — noch mit HNO_2 sich polymerisieren oder durch schm. KHO gespalten werden, können Verbb. der Ölsäurereihe nicht vorliegen. HNO_3 nitriert, doch glaubt Vf. nicht an den aromatischen Charakter der Verbb., weil er durch wasserentziehende oder oxydierende Mittel die additionellen H-Atome nicht abspalten konnte. Jod jodiert die Säure $C_{10}H_{18}O_2$, das Prod. ist nach der Jodbestimmung die Verb. $C_{10}H_{17}JO_2$, u. demnach wäre die Verb. $C_{10}H_{18}O_2$ überhaupt keine Carbonsäure, sondern eine Verb.:

$$\begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}>CH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH<\begin{matrix}CH_2\\-O-\end{matrix}>CH.OH,$$

also ein sekundärer Laktoalkohol. Durch Dest. mit einem Molekül H_2SO_4 entsteht:

$$\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}>CH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CH<\begin{matrix}CH\\ \|\\ CH\end{matrix},$$

welches Br anscheinend addiert; erhitzt man mit einem halben Molekül H_2SO_4, so entsteht der Äther:

$$\left(\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}>CH(CH_2)_4.CH<\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH\text{-}\end{matrix}\right)_2 O.$$

Die unter Abspaltung von freiem Sauerstoff angeblich erfolgende Bildung dieser Verbb. scheint dem Vf. nicht erklärungsbedürftig, die Bildung der Laktoalkohole im Erdöl erfolgt durch den Einfluſs von Sauerstoff mit oder ohne Hilfe von W. aus den Kww.:

$$\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH_2\end{matrix}>CH(CH_2)_x.CH<\begin{matrix}CH\\ |\\ CH\end{matrix}.$$

„Die Bildung dieser Verbindungen im Erdöl könnte auf eine Kondensation oder Polymerisation der Olefine, wobei leicht tri- oder tetramethylenartige Schlieſsungen der Kette versinnbildlicht werden können, möglicherweise als sekundäre Erscheinungen bei der mit jeder Dest. verbundenen Zersetzung oder auf gelinde Oxydation der Isoparaffine zurückgeführt werden.“ (B. **24**. 1808—15. 22/6. [2/6.] Lemberg. Techn. Lab d. techn. Hochsch.) WAGNER.

Franz v. Hemmelmayr, *Über die Oxydation der Natriumalkoholate durch den Sauerstoff der Luft.* Die Oxydation von Kaliumäthylat bei längerem Liegen an der Luft beobachtete schon LÖWIG, welcher als Prod. hierbei Essigsäure nachwies. Bei den Verss. des Vf.'s wurde über die Alkoholate $C_nH_{2n+1}ONa$ bei Ausschluſs von Feuchtigkeit in weiten Glasröhren unter Erhitzen (100°, 130°, 150°; 6—8 Stunden) Luft geleitet. Die nach der Destillation des Röhreninhaltes mit verd. Schwefelsäure erhaltenen Säuren (organ. Säuren u. CO_2) wurden auf Natrium umgerechnet u. in Prozenten des gesamten Natriumgehaltes des Oxydationsprod. ausgedrückt. Resultate: Alle Alkoholate verlieren im Luftstrome noch Alkohol, selbst wenn der sogen. Krystallalkohol ausgetrieben ist. Durch Oxydation entsteht hierbei die dem Alkohol entsprechende Fettsäure, ferner Ameisensäure u. Kohlensäure, eventuell geringe Mengen Oxalsäure. Die Quantität der gebildeten Fettsäure übersteigt in keinem Falle bedeutend die Hälfte, wenn man auf das vorhandene Natrium bezieht. — Bei Einw. von Sauerstoff auf *Natriummethylat* entsteht nur Ameisensäure und Kohlensäure, deren Entstehung folgendermaſsen erklärt wird: Sauerstoff addiert sich zum Methylat unter Bildung von ameisensaurem Natrium u. W. Das W. zersetzt einen weiteren Teil des Methylates in Methylalkohol u. Natriumhydroxyd, wovon der erstere entweicht, während das letztere auf neue Mengen von Methylat unter Bildung von Kohlensäure einwirkt:

1. $CH_3ONa + 2O = CHO_2Na + H_2O;$
2. $CH_3ONa + H_2O = CH_4O + NaOH;$
3. $CH_3ONa + NaOH + 3O = Na_2CO_3 + 2H_2O.$

Natriumäthylat wird durch Sauerstoff in ameisensaures, essigsaures u. kohlensaures Natrium verwandelt. Eine beim Erhitzen über 200° auftretende geringe Menge Oxalsäure stammt wohl erst aus dem Natriumformiat. Rkk.:

1. $C_2H_5ONa + 2O = C_2H_3O_2Na + H_2O;$
2. $C_2H_5ONa + H_2O = C_2H_6O + NaOH;$
3. $C_2H_5ONa + 2NaOH + 5O = Na_2CO_3 + CHO_2Na + 3H_2O.$

Natriumamylat liefert bei der Oxydation durch den Luftsauerstoff: Ameisensäure, Valeriansäure, Kohlensäure u. kleine Mengen von Oxalsäure, deren Entstehung

wohl wie bei den beiden anderen Fällen Erklärung findet. (MCh. XII. 151—59. 18/6. [23/4.] Prag. Chem. Lab. d. k. k. deutschen Univ.) WACHTER.

G. Forsell, *Über die Einwirkung des Äthylendiamins auf den Dibrombernsteinsäureester*. Äthylendiamin liefert mit Äthylenbromid das Piperazin, analog konnte mit Dibrombernsteinsäure dessen Dicarbonsäure entstehen. Die entstehende Verb. scheint ein amidoäthylsubstituierter Ester des Monamids der Acetylendicarbonsäure, $COO.C_2H_5.C \vdots C.CONH.C_2H_4.NH_2$, zu sein, Nadeln aus h. Alkohol, F. 161°. (B. **24.** 1847—48. 22/6. [9/6.] Upsala. Univ.-Lab.) WAGNER.

R. Moscheles, *Über die Bildung von Chloralimidoverbindungen*. Läfst man auf Chloralammoniake, $CCl_3.CH(OH)NHX$, in alkal. Lösung Säurechloride oder Säureanhydride wirken, so entstehen nach:

$$CCl_3.CH(OH)NHX = CCl_3.CH:NX + H_2O$$

Anhydroverbb., die physiologisch unwirksam sind. Aus Chloralurethan entsteht z. B. $CCl_3.CH:N.COOC_2H_5$, F. 143°, unl. in W., ll. in A. u. Eg. *Chloraloxamäthan*, $CCl_3.CH(OH)NH.CO.COOC_2H_5$, F. 121°, wl. in W. (B. **24.** 1803—5. 22/6. [1/6.] Berlin. Chem.-techn. Versuchsanstalt.) WAGNER.

Angelo Angeli, *Thenoylbrenztraubensäureäther*. In einer früheren Mitteilung (**90.** II. 298) hat Vf. gezeigt, dafs das α-Acetylpyrrol sich mit Oxaldiäthylester zu Pyrroylbrenztraubensäureester kondensieren kann. Auch die Ketone des Thiophens geben diese Rk., und das Acethothiënon kondensiert sich leicht mit dem Oxaldiäthylester bei Ggw. von Na-Äthylat zur Bildung des *Äthylesters der Thenoylbrenztraubensäure*. Derselbe bildet grofse citronengelbe Prismen, welche bei 42° schm. u. diese Zus. $C_{10}H_{10}O_4S$ haben. Die Bildungsgleichung ist:

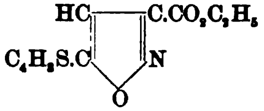
$$C_4H_3S.CO.CH_3 + (COO.C_2H_5)_2 = C_4H_3S.CO.CH_2CO.COOC_2H_5 + C_2H_6O.$$

Die Verb. ist ll. in A., Bzl. u. Chlf., wl. in PAe. Mit konz. Schwefelsäure u. Isatin erhält man blauviolette Färbung. Behandelt man die alkoh. Lsg. mit Cu-Acetat, so erhält man einen hellgrünen, krystallinischen Nd. des Kupfersalzes. Mit Eisenchlorid entsteht Dunkelrotfärbung, wie bei den meisten Substanzen, welche die Gruppe — $CO\text{-}CH_2\text{-}CO$ — enthalten. Bei Behandlung mit Natron oder Kali spaltet sich der Äther sofort in Acetothïenon und Oxalsäure. Konz. Schwefelsäure verseift den Äther einfach und scheidet *Thenolbrenztraubensäure*, $C_4H_3S.CO.CH_2.CO.COOH$, ab, welche in gelblich gefärbten Nädelchen krystallisiert. Beim Erwärmen auf 150° färben sie sich intensiver gelb, bei 170° rotbraun, u. bei 180° schm. dieselben unter Gasentwickelung.

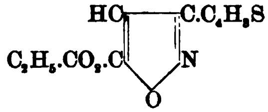
Die Thenoylbrenztraubensäure l. Carbonate unter CO_2-Entwickelung und wird aus ihren Salzen durch Essigsäure nicht abgeschieden. HCl scheidet sie in Form eines voluminösen Nd. ab. Die Säure ist in W., Bzl. u. Chlf. wl., fast unl. in PAe., ll. in A. u. Essigäther. Die alkoh. oder wss. Lsg. färbt sich intensiv rot durch Zusatz von Eisenchlorid. Metallsalze geben mit der Lösung des Ammoniaksalzes verschieden gefärbte Ndd. Erwärmt man den Äther der Thenoylbrenztraubensäure in alkoh. Lsg. mit Hydroxylaminchlorhydrat, so erhält man die Verb. $C_{10}H_9NO_3S$ in grofsen, farblosen, bei 48° schm. Krystallen, welche sich in A., Bzl. u. Chlf. leicht l., sich mit Isatin u. Schwefelsäure gelblich färben u. die Rk. von LAUBENHEIMER nicht geben. Die Zus. der Substanz entspricht der eines Anhydrids eines Monoxims des Thenoylbrenztraubensäureäthers:

$$C_{10}H_{10}O_4S + NH_2OH = C_{10}H_9NO_3S + 2H_2O.$$

Es handelt sich dabei um einen Isoazoläther, welcher eine der folgenden Formeln haben kann:



oder:



Der Äther wird leicht durch Alkalien verseift. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit hellgelber Färbung, fügt man der Lsg. etwas Dichromat hinzu, so entsteht eine prachtvolle violette Färbung. (Gz. **19**. 444—49. 15/5. [21/2.] Bologna, chem. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

Roberto Schiff, *Chloralimid*. PINNER u. FUCHS haben 1877 (B. **10**. 1068) durch Einw. von Ammoniumacetat auf Chloralhydrat eine Substanz erhalten, welche sie Chloralimid nannten, u. welche die Zus. $CCl_3—CH=NH$ hat. Diese Beobachtungen sind richtig, aber unvollständig. Man erhält bei der Rk. vielmehr ein Gemenge mehrerer Substanzen, welche sich durch fraktionierte Krystallisation aus verd. A. trennen lassen. Der am wenigsten lösliche Anteil des Gemenges schm. bei 146°, ein zweiter etwas löslichere Anteil schmilzt bei 97°, und in den Mutterlaugen der Krystallisation findet man endlich eine Substanz, welche den F. 225° zeigt. Je länger man die Erwärmung bei der ursprünglichen Rk. ausdehnt, um so geringer wird die Menge der bei 97° schm. Substanz, und setzt man die Erwärmung ca. $2^1/_2$ Stunden lang fort, so erhält man keine Spur mehr. Die Analyse der bei 146° schm. Substanz führt zu der Formel $CCl_3—CH=NH$, die Bestimmung des Molekulargewichtes nach der kryoskopischen Methode mit Essigsäure als Lösungsmittel macht die Verdreifachung dieser Formel notwendig, welche daher durch $(CCl_3—CH=NH)_3$ dargestellt wird. Bei gewöhnlicher Temperatur nach längerer Zeit, oder beim Erwärmen über den F. zeigt die Substanz merkwürdige Spaltungen, von denen bei späterer Gelegenheit die Rede sein soll. Die Analyse der bei 97° schm. Substanz ergiebt ebenfalls $CCl_3—CH=NH$, eine Formel, die indes nach dem Ausfall der Gefrierpunktsbestimmung auf $(CCl_3—CH=NH)_2$ verdoppelt werden muſs. Dieses dimolekulare Chloralimid wandelt sich durch Erwärmung oder durch Einw. von Essigsäureanhydrid leicht in das trimolekulare Imid um.

Behandelt man trimolekulares Chloralimid (F. 146°) in der Wärme mit Essigsäureanhydrid, so bildet sich eine weiſse, in allen Lösungsmitteln unl. oder wl. Substanz. Aus viel sd. A. umkrystalliert, erhält man weiſse Nadeln, welche bei 235° unter Zers. schm. Die Analyse entspricht keinem einfachen Acetylchloralimid, sondern einem Additionsprodukt desselben mit einem Mol. Essigsäure, nämlich $(CCl_3—CH=NC_2H_3O + C_2H_4O_2)_3$. Diese Substanz ist ein trimolekulares *Diacetylchloralammoniak* (I). Aus den essigsauren Mutterlaugen, aus welchen sich diese Substanz abscheidet, zieht Ä. eine zweite, bei 118° schm. Substanz von derselben Zus. aus, welche in allen Stücken mit dem Diacetylchloralammoniak (II) identisch ist, das Vf. bereits 1877 durch Einw. von Acetylchlorid auf Acetylchloralammoniak erhielt.

I: $\left(CCl_3—CH<{OC_2H_3O \atop NH.C_2H_3O}\right)_3$

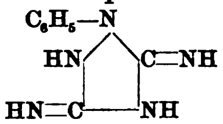
II: $CCl_3—CH<{OC_2H_3O \atop NH.C_2H_3O}$.

Das Essigsäureanhydrid hat also nach zwei Richtungen gewirkt, indem es einmal das trimolekulare Chloralimid acetyliert und teilweise in monomolekulares Diacetylderivat spaltet. Auf das dimolekulare Chloralimid (F. 97°) wirkt Essigsäureanhydrid, als ob man trimolekulares Imid anwendete. Man erhält das bei 235° schm. trimolekulare Diacetylderivat und etwas monomolekulares Diacetylchloralammoniak.

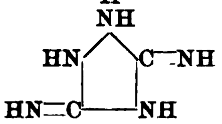
Die oben erwähnte bei 225° schm. Substanz scheint sich durch eine letzte Einw. von Ammoniumacetat auf trimolekulares Chloralimid zu bilden und wird einstweilen durch die Formel $C_6H_6Cl_6N_2O$ dargestellt. (Gz. **19**. 490—97. 15/5. Modena.) SACHSSE.

G. Pellizzari, *Darstellung von Phenylguanazol* (vgl. **91.** II. 21). Vf. giebt der Verb. I den Namen *Phenylguanazol*, weil sie von einem noch nicht isolierten Kerne II abgeleitet werden kann, welcher Guanazol genannt werden kann, u. welchen Vf. zu isolieren hofft:

I



II



Von den Methoden, welche in der früheren Mitteilung zur Darst. des Phenylguanazols angegeben wurden, eignet sich bezüglich Leichtigkeit der Ausführung u. Ausbeute am besten die *Einw. zwischen Dicyandiamid und Phenylhydrazinchlorhydrat.* Beide Substanzen werden im feingepulverten Zustande in äquimolekularen Verhältnissen mit einander gemischt im Schwefelsäurebade erwärmt, wobei die Rk. unter Ammoniakentwickelung beginnt, wenn die Temperatur des Bades auf 150° gestiegen ist. Das Phenylguanazol wird nach der Reinigung in weifsen, bei 174—175° schm. Krystallen erhalten, es l. sich leicht in A., weniger leicht in Chlf., Ä. u. Bzl. Auch in W. ist es ll., scheidet sich aber aus der Lsg. auf Zusatz von Kali oder Natron ab, wie das beim Antipyrin der Fall ist. Die Bestimmung des Molekulargewichtes nach Raoult ergab mit der Formel $C_8H_9N_5$ übereinstimmende Resultate. Die wss. Lsg. des Phenylguanazols ist gegen Lackmus neutral, verhält sich aber gegen Säuren basisch u. bildet gut krystallisierte Salze. Das *Chlorhydrat* $C_8H_9N_5.HCl$ bildet weifse, nadelförmige Krystalle, welche bei 240° schm. Das *Chloroplatinat* $(C_8H_9N_5.HCl)_2.PtCl_4$, bildet citronengelbe glänzende Krystalle. Das Phenylguanazol bildet keine Metallderivate, vereinigt sich aber mit Metallsalzen zu krystallinischen Verbb. Die wss. Lsg. wird mit Silbernitrat gefällt, der krystallinische Nd. besteht aus $C_8H_9N_5.NO_3Ag$. Ähnliche Ndd. entstehen auch mit anderen Silbersalzen, Quecksilber- u. Kupfersalzen.

Die *Einw. von Cyanamid auf Anilguanidinchlorhydat* (vgl. **91.** I. 659) verläuft nach der Gleichung:

$$CH_2N_2 + C_7H_{10}N_3.HCl = NH_4Cl + C_8H_9N_5,$$

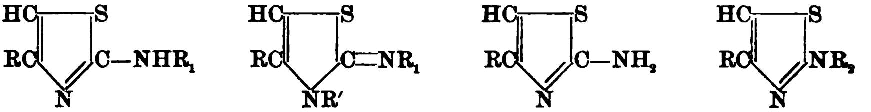
wenn man beide Substanzen in hinreichend konz. Lsg. zusammenbringt. Diese Darst., welche leicht auszuführen ist u. gute Ausbeute giebt, wäre vielleicht der ersten vorzuziehen, wenn sie nicht die vorausgehende Darst. des Anilguanidins nötig machte. Die dritte Methode zur Darst. des Phenylguanazols besteht in der Einw. von *Anilguanidin auf Guanidincarbonat* und ist nur von theoretischem Interesse, auch die vierte Methode, *Einwirkung von Diguanid auf Phenylhydrazin* ist nicht zu empfehlen, weil sie die Darst. des Diguanids nötig macht, u. die Ausbeute gering, das Produkt unrein ist.

Bei Einw. von Dicyandiamid auf das *Chlorhydrat von α-Äthylphenylhydrazin* entwickelt sich kein Ammoniak. Aus der wss. Lsg. des Prod. scheidet sich auf Zusatz von Kali das *Äthylanildiguanid* aus. Dasselbe bildet eine amorphe M., die bei 50° erweicht u. alkal. Eigenschaften besitzt. Das Sulfat bildet weifse Krystalle von der Zus. $C_{10}H_{16}N_6.SO_4H_2$. (RAL. **7.** 414—24. [10/5.*].) Sachsse.

P. Spica u. **G. Carrara,** *Thiazolverbindungen.* Vor einigen Jahren (**89.** I. 72) erhielt Traumann durch Kondensation von Thioharnstoff mit halogenisierten Aldehyden und Ketonen substituierte Thiazylamine von der allgemeinen Formel I und Dialkylimidothiazoline von der Formel II. Die letzteren Verbb. wurden mit Hilfe von symmetrischen Dialkylthioharnstoffen dargestellt u. sind identisch mit den Prodd., welche Hantzsch u. Weber durch Einw. von alkoh. Jodiden auf Verbindungen der

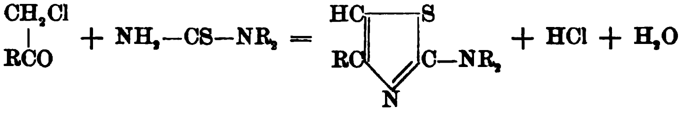
Formel III erhalten hatten, wonach die ursprüngliche Formel von Hantzsch und Weber für die Dialkylderivate, IV, durch II zu ersetzen war:

I II III IV



Traumann sagt ganz richtig, daſs die Verbb. von der Formel IV sich aus den asymmetrischen disubstituierten Thioharnstoffen erhalten lassen würden, die nach ihm noch nicht bekannt waren. Paternò u. Spica haben aber schon 1875 asymmetrische Dibenzylharnstoffe und Thioharnstoffe nach dem klassischen Verfahren von Wöhler dargestellt, u. dieses Verfahren wurde in der Folge auch von anderen zur Darst. von analogen Harnstoffen u. Thioharnstoffen, sowie von Spica auch zur Darst. des ersten bekannten Selenoharnstoffes benutzt. Es schien daher naheliegend der Einwirkung der asymmetrischen disubstituierten Thio- und Selenoharnstoffe auf halogenisierte Ketone zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurden nach dem erwähnten Verfahren die folgenden Verbb. dargest.: *Asymmetrischer Dimethylthioharnstoff*, $NH_2—CS—N(CH_3)_2$, weiſse, harte, zerflieſsliche Krystalle, F. 81—82°, ll. in W. u. A. *Diäthylharnstoff*, $NH_2—CS—N(C_2H_5)_2$, sehr zerflieſslich u. schwer krystallisierend, F. 169—170°. *Diisoamylthioharnstoff*, $NH_2—CS—N(C_5H_{11})_2$, bildet farblose, durchscheinende Krystallschuppen, wl. in W., ll. in A., F. 208—209°. Die Substanz hat in Masse das Aussehen von Campher, wirft man Stückchen auf lauwarmes W., so nehmen diese eine rotierende Bewegung an, wie es der Campher auch thut. *Methylphenylthioharnstoff*, $NH_2—CS—N(CH_3.C_6H_5)$ wurde schon von Gebhard (B. **17**. 2094) beschrieben, F. 107—108°. *Dibenzylthioharnstoff*, $NH_2—CS—N(C_7H_7)_2$, war identisch mit dem von Paternò u. Spica beschriebenen Präparate. *Diisoamylselenoharnstoff*, $NH_2—CSe—N(C_5H_{11})_2$, wurde aus Kaliumselenocyanat mit Diisoamylaminchlorhydrat dargestellt. Die Verb. bildet farblose Krystallschüppchen, welche bei 171—172° unter Zers. schm. Am Licht oder bei schwacher Erwärmung wird sie erst rötlich, dann grau. Sie enthält 2 Mol. W., welche erst im Vakuum über Schwefelsäure entweichen.

Bei Einw. dieser asymmetrischen Thioharnstoffe auf Chloraceton oder Bromacetophenon wurden, soweit sich dies konstatieren lieſs, rhodanierte Ketone u. Salze von Diaminbasen erhalten, so daſs es scheint, als ob die Rk. zwischen den asymmetrischen, disubstituierten Thioharnstoffen und den halogenisierten Ketonen statt in dem Sinne der erwarteten Gleichung:



zu verlaufen, vielmehr im Sinne der anderen Gleichung:

$$\begin{matrix} H_2C.Cl \\ | \\ RCO \end{matrix} + NH_2—CS—NR_2 = \begin{matrix} H_2C—SCN \\ | \\ RCO \end{matrix} + NHR_2.HCl$$

verläuft. Dieser Gang der Rk. würde leicht verständlich sein, wenn es sich um Einw. von halogenisierten Ketonen auf Rhodanate von Aminen handelte, u. teilweise ist das vielleicht auch der Fall gewesen, namentlich bei den Dimethyl- u. vielleicht auch bei den Diisoamylverbb., die nicht ganz frei von der Rk. der Sulfocyanate auf Eisensalze waren. Dies trifft indes bei den Benzylverbb. nicht zu, u. hier muſs man annehmen, daſs bei Einwirkung von Halogenketonen der Thioharnstoff sich in

Rhodanat umwandelt, oder dafs, was vielleicht wahrscheinlicher ist, die Thiazole nicht sehr beständig sind u. sich durch Einw. von HCl oder W., beides Produkte der Rk., wie die obige erste Gleichung lehrt, in das entsprechende Oxyazol oder das isomere Rhodanketon umwandeln. (Gz. **19**. 421—32. 15/5. Padua. Chem. pharmac. Inst. d. Univ.) SACHSSE.

Eug. Bamberger, *Über alicyklische Homologie.* Nach der kürzlich **91**. II. 120 geäufserten Ansicht besitzen vollständig hydrierte Ringe die Funktionen kettenförmiger Kohlenstoffsysteme. Hiernach sollten z. B. Dihydroindol und Tetrahydrochinolin etwa nur so sich unterscheiden wie Methyl- und Äthylanilin, oder auch Dihydromethylketol u. Tetrahydrochinolin wie Propyl- u. Isopropylanilin. Dies hat sich bestätigt, beide Verbb. zeigen wahre Homologie, d. h. solche, bei welcher die Eigenschaften der Reihe trotz Zuwachses von CH_2 erhalten bleiben. Insofern es sich um Unterschiede in der Zahl ringbildender Methylengruppen handelt, spricht Vf. von alicyklischer Isomerie.

Dihydromethylketol bildet wie Tetrahydrochinolin mit Diazoverbb. in essigsaurer Lsg. Diazoamidoverbb., in mineralsaurer Lsg. Azofarbstoffe mit Benzol-p-stellung. (B. **24**. 1897—99. 22/6. [3/1.?] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

W. v. Miller u. **Rohde**, *Über die Oxydation des Cymols und Isopropylbenzols durch Chromylchlorid, ein Beitrag zur Cymolfrage.* Vff. haben **90**. I. 967 mitgeteilt, dafs Chromylchlorid das Cymol zu p-Methylhydratropaaldehyd oxydiere. Daneben entstand ein Keton, das auf gleichem Wege früher von ERRERA erhalten u. als p-Tolyläthylketon bezeichnet war. ERRERA hat aber später (**91**. I. 577) das Keton als p-Tolylmethylketon erkannt. Die Oxydation erfolgt also dadurch, dafs zum Teil eine Methylgruppe im Cymol I oxydiert wird, wodurch p-Methylhydratropaaldehyd II entsteht, z. Teil aber der tertiäre Kohlenstoff des Cymols unter Abspaltung einer Methylgruppe u. unter Bildung von p-Tolylmethylketon III oxydiert wird:

I	II	III
$CH_3.C_6H_4.CH<^{CH_3}_{CH_3}$	$CH_3.C_6H_4.CH<^{CH_3}_{CHO}$	$CH_3.C_6H_4.CO.CH_3$.

Ganz analog wirkt Chromylchlorid auf Isopropylbenzol, es entsteht Acetophenon u. Hydratropaaldehyd, und hierdurch wird noch auf anderem Wege die Existenz einer Isopropylgruppe im Cymol wahrscheinlich (vgl. WIDMAN, **91**. I. 618). (B. **24**. 1356—62. 11/5. [30/4.] München. Techn. Hochsch.) WAGNER.

A. Töhl, *Synthese des p-Propyltoluols und des p-Isopropyltoluols.* Vf. hat die Verss. von JACOBSEN u. WIDMAN (vgl. **91**. I. 618) wiederholt u. bestätigt WIDMAN's Angaben. Des Vfs. Annahme, dafs vielleicht bei Verwendung von Propyljodid (JACOBSEN) andere Resultate als bei dem von WIDMAN benutzten Propylbromid erhalten werden, ist nicht bestätigt worden. (B. **24**. 1649—53. 8/6. [16/5.] Rostock. Univ.-Lab.) WAGNER.

P. Biginelli, *Aldehyduramide des Acetessigesters.* BEHREND hat gezeigt, dafs gleiche Moleküle Acetessigester u. Harnstoff sich unter Abspaltung eines Moleküls H_2O vereinigen können. Auf der anderen Seite hat SCHIFF gefunden, dafs auch zwischen Aldehyden u. Harnstoff eine Rk. unter Wasserabspaltung erfolgt. Es war nun von Interesse, den Gang der Rk. zu untersuchen, wenn gleichzeitig Acetylessigester u. Aldehyde auf Harnstoff einwirken. Erwärmt man 2 Stdn. lang eine Lösung von Acetylessigester mit Benzaldehyd u. Harnstoff in geeigneten Verhältnissen in alkoh. Lösung, so erhält man beim Abkühlen eine krystallinische Masse, welche bei 207—208° schm. und die Zus. $C_{14}H_{16}N_2O_3$ hat. Letztere entspricht der Summe der drei Komponenten minus 2 Mol. H_2O:

$$CON_2H_4 + C_7H_6O + C_6H_{10}O_3 - 2H_2O.$$

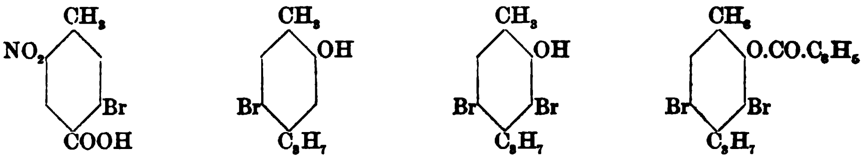
Die Verb. kann entweder als β-Benzuramidobuttersäure- (I) oder als β-Benzuramidocrotonsäureäther (II) geschrieben werden:

I II

Je nachdem der Acetylessigester als Acetoncarbonsäure oder als Oxycrotonsäureäther reagiert. Der von Behrend erhaltene β-Uramidocrotonsäureäther giebt mit Benzaldehyd behandelt die oben beschriebene Verb., wodurch also für die Formel II entschieden wird. (Gz. **19.** 497—500. 15/5. Florenz.) Sachsse.

G. Mazzara u. **G. Plancher**, *Bromderivate des Carvakrols.* Vor einigen Jahren hat Mazzara gezeigt, dafs beim Nitrieren von Bromcymol aus Thymol ein Bromnitroderivat entsteht, welches, reduziert u. dann mit salpetriger Säure oxydiert, ein Bromoxycymol giebt. Nun hat das Bromnitrocymol, welches bei Oxydation mit Salpetersäure die Bromnitrotoluylsäure (I) giebt, die NO_2-Gruppe in p-Stellung zum Brom, und das erwähnte Bromoxycymol kann nur das p-Bromcarvakrol (II) sein. Diese Strukturformel wird auch durch die des Dibromcarvakrols (III) bestätigt, dessen Darst. Vff. im folgenden beschrieben:

I II III IV



Das Carvakrol wird in Eisessig gelöst u. gut abgekühlt mit Brom behandelt, das ebenfalls in Eisessig gelöst ist. Fügt man dann viel W. hinzu, so fällt das Dibromcarvakrol in Form eines schweren Öles von gelber Farbe aus. Dasselbe wird mit Wasserdämpfen destilliert und getrocknet, wird aber auch bei —18° nicht fest. Bei der Nitrierung entsteht das bei 117—119° schm. Dinitrocarvakrol (welches an Stelle der beiden Br-Atome in Formel III die NO_2-Gruppe enthält).

Bei Behandlung von Dibromcarvakrol mit Benzoylchlorid entsteht das *Benzoyldibromcarvakrolat* (IV) in farblosen, bei 97—98,5° schm. Krystallen. Erwärmt man diese Verbindung mit alkoh. Kali, so zers. sie sich in Benzoësäure u. Kaliumdibromcarvakrolat. (Gz. **19.** 470—72. 15/5. [Februar] Parma. Chem. Lab. d. Univ.) Sachsse.

St. v. Kostanecki u. **B. Nessler**, *Synthesen von Oxyxanthonen.* (Vorl. Mitt.) Sowohl Orsellinsäure als Paraorsellinsäure geben bei der Dest. mit Salicylsäure und Acetanhydrid den Salicylorcinäther. Dieselbe Verb. entsteht aus Orcin, bei der Rk. wird also die Carboxylgruppe der Orsellinsäure abgespalten. Neben diesem Salicylorcinäther (α-Oxymethylxanthon) entsteht aus Orcin ein isomeres, das β-Oxymethylxanthon, $C_{14}H_{10}O_3$, Nadeln aus verd. A., F. 285°, ll. in Alkali. Auch Resorcin bildet bei der Dest. mit Salicylsäure u. Acetanhydrid zwei Oxyxanthone. Aus Phloroglucin endlich entsteht neben 1.3-Isoeuxanthon, $C_{13}H_8O_4$, gelbliche Nadeln aus verd. A., F. 247°, l. in Alkali, ein alkaliunl. Produkt, das noch untersucht wird. (B. **24.** 1894—97. 22/6. [12/6.] Bern. Univ.-Lab.) Wagner.

G. A. Barbaglia u. **A. Marquardt**, *Über die Einwirkung des Schwefels auf Benzaldehyd.* (B. **24.** 1881—83. 22/6. [12/6.]. — C. **91.** I. 789.) Wagner.

F. Heusler, *Über das Verhalten des Zimmtaldehydes gegen saure, schwefligsaure Alkalien.* Zimmtaldehyd bildet beim Schütteln mit kalter konz. Lsg. von $KHSO_3$ und $NaHSO_3$ Additionsprodukte. Diese werden beim K. mit Natronlauge oder bei

trockener Dest. unter Bildung von Zimmtaldehyd zersetzt, beim K. mit verd. H_2SO_4 entweicht SO_2, und es bildet sich Zimmtaldehydsulfonsäure, $C_6H_5.C_2H_3(SO_3H).CHO$. Der Zimmtaldehyd zeigt also gegen saure, schwefligsaure Alkalien dasselbe Verhalten wie Akroleïn. (B. **24**. 1805—7. 22/6. [1/6.].) Wagner.

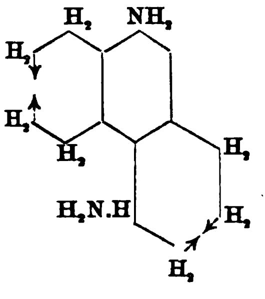
O. Döbner, *Über symmetrische Alkylisophtalsäuren* II (vgl. **90**. II. 443). Es ist noch nicht gelungen, Zwischenprodukte zu fassen, welche die früher gegebene Anschauung über den Verlauf der Rk.:

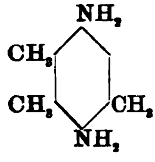
$$R.CHO + 3CH_3.CO.COOH + H_2O = C_6H_3(R)(COOH)_2 + \begin{matrix}COOH\\ |\\ COOH\end{matrix} + 3H_2O + H_2$$

bestätigen, wonach aus Aldehyden u. Brenztraubensäuren durch Barytwasser Alkylisophtalsäuren entstehen. Durch die Oxydation der so entstehenden Isobutylisophtalsäure zu Trimesinsäure wurde der Nachweis geführt, dafs die Alkylisophtalsäuren symmetrische Konstitution haben.

Äthylisophtalsäure ist schon früher beschrieben; $C_{10}H_8O_4Ba + 5H_2O$, Nadeln; $C_{10}H_8O_4Ca + 3H_2O$, Prismen, ll. in W.; *Isopropylisophtalsäure*, $C_{11}H_{12}O_4$, F. 285° nach dem Umkrystallisieren aus Aceton, kl. in k. W., wl. in h. W., ll. in A., Ä., Aceton, Eg., Bzl., unl. in PAe.; $C_{11}H_{10}O_4Ba + 2^1/_2 H_2O$, sehr hygroskopische Prismen, $C_{11}H_{10}O_4Ca + 2^1/_2 H_2O$, ll. in W., $C_{11}H_{10}O_4Ag_2 + H_2O$, unl. in W.; *Isobutylisophtalsäure*, $C_{12}H_{14}O_4$, F. 269°, nach Krystallisation aus verd. Aceton; $C_{12}H_{12}O_4Ba + 3H_2O$, ll., sehr hygroskopische Prismen; $C_{12}H_{12}O_4Ca + 2H_2O$; $C_{12}H_{12}O_4Ag_2$, wl. in W.; *Phenylisophtalsäure*, $C_{14}H_{10}O_4$, Blättchen aus Eg., F. über 310°, swl. in h. W., wl. in A., Ä., Aceton, Bzl., ll. in h. Eg.; $C_{14}H_8O_4Ba + 4^1/_2 H_2O$, Nadeln, wl. in W.; $C_{14}H_8O_4Ca$, Nd., wl. in W.; $C_{14}H_8O_4Cu$, blaugrüner Nd., wl. in W.; *Furfurisophtalsäure*, $C_6H_3(C_4H_3O)(COOH)_2$, Nadeln aus verd. Aceton, F. 290° u. Zers., wl. in W., ll. in A., Ä., Aceton, Bzl. (B. **24**. 1746—53. 8/6. [15/5.] Halle. Univ.-Lab.) Wagner.

Eug. Bamberger, *Über 1, 2, 4-Trimethyl-p-phenylendiamin*. Vf. hat ein später zu beschreibendes p-amidiertes, ar-Oktohydro-α-naphtochinolin erhalten, welches der Form nach ein Naphtochinolinderivat, seiner Funktion nach ein p-Phenylendiamin ist. Es kann als vierfach alkyliertes p-Phenylendiamin betrachtet werden, wenn die durch Pfeile markierten hydrierten „Ringe" als offen angesehen werden. Die Verbindung zeigt die typische Tolylenblau-, Tolylenrot- und Indophenolreaktion, andere charakteristische Reaktionen — Indamin- u. Saffraninfärbung — blieben aus, andere — Thioninfärbung — waren wesentlich verändert (tiefkarmoisinrot). Die Ursache wurde in der grofsen Zahl der Seitenketten gesucht und zum annähernden Vergleich des *1, 2, 4-Trimethyl-p-phenylendiamin* durch diazotierte Sulfanilsäure etc. aus as-ψ-Cumidin dargestellt, Nadeln aus Lg., F. 78°, wl. auch in sd. Lg., zll. in W., sll. in A., Ä., Chlf., Bzl. Die Verb. giebt orangerote Thioninfärbung, tiefgrüne Indaminfärbung, die Saffraninrk. versagt. Tolylenblau und -rot, sowie Indophenolreaktion traten ein. (B. **24**. 1645—49. 8/6. [15/5.] München. Labor. der Akad. der Wissensch.) Wagner.





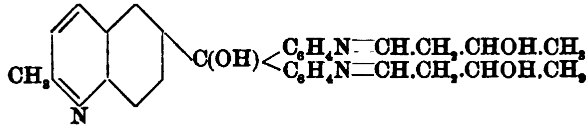
Richard Bader, *Über symmetrische Benzoltriderivate*. Anläfslich der Mitteilungen von Lobry de Bruyn (**91**. I. 139) über s-Dinitrophenol, teilt Vf. mit,

dafs er versucht hat, diese Verb. aus dem s-Trinitrobenzol zu erhalten. Es gelang die Darst. eines *s-Dinitroanilins* mit alkohol. Schwefelammon, $C_6H_3(NO_2)_2NH_2$, gelbe Nadeln aus sd. W., F. 159°, ll. in A., Ä., weniger in Bzl., wl. in k. W. s-Dinitrophenol konnte noch nicht daraus erhalten werden, wohl aber — nach SANDMEYER — *s-Dinitrochlorbenzol*, $C_6H_3Cl(NO_2)_2$, Nadeln, F. 53°, ll. in A., Ä., leicht flüchtig mit Wasserdampf. (B. **24**. 1653—55. 8/6. [20/5.] Hannov. Minden.) WAGNER.

St. v. Kostanecki und **J. D. Zibell**, *Zur Geschichte der Orthooxyazofarbstoffe.* Während durch Paarung von Salicylsäure oder m-Oxybenzoësäure mit Diazobenzolchlorid Phenylazosalicylsäure, $C_6H_5N_2C_6H_3(OH)COOH$, bezw. Phenylazo-m-oxybenzoësäure entstehen, bilden sich aus p-Oxybenzoësäure dieselben Produkte wie aus Phenol, nämlich Phenyldisazophenol u. Oxyazobenzol. Das Carboxyl wird also verdrängt durch die Azogruppe, wie dies auch in der β-Naphtolcarbonsäure geschieht (**87**. 796). Ebenso wirkt diazotierte Sulfanilsäure, die Vff. konnten auf keine Weise zu den Azofarbstoffen der p-Oxybenzoësäure gelangen. Sie machen wahrscheinlich, dafs GRIESS, der diese Verb. gefunden hatte, nur Natriumsulfanilsäureazophenol in Händen hatte, dessen Krystallwasser- und Kohlenstoffgehalt mit dem der Sulfanilsäureazo-p-oxybenzoësäure fast zusammenfallen. Hiermit würde die von GRIESS B. **17**. 638 erhobene Prioritätsreklamation hinfällig. (B. **24**. 1695—99. 8/6. [15/5.] Bern. Univ.-Lab.) WAGNER.

W. v. Miller u. **J. Plöchl**, *Über Aldehydgrün.* Das Aldehydgrün wurde im Jahre 1862 von CHERPIN in der USÈBE'schen Färberei in Paris als der erste grüne Anilinfarbstoff dadurch dargestellt, dafs man auf schwefelsaures Fuchsin Aldehyd einwirken liefs u. den hierbei entstandenen unbeständigen blauen Farbstoff durch unterschwefligsaures Natrium in ein beständiges Grün überführte. Letzterer (nach A. W. v. HOFMANN schwefelhaltiger Farbstoff von der Formel $C_{22}H_{27}N_3S_2O$ (unter Reserve) sollte nach EUG. LUCIUS keinen Schwefel als wesentlichen Bestandteil enthalten, sondern schon beim Vermischen von Rosanilin, Säure u. Aldehyd entstehen. Nach LUCIUS bewirkt das unterschwefligsaure Natron nur die Abscheidung mitgebildeter blauer u. violetter Substanzen vom Grün, und ersetzte derselbe jenes Salz durch Schwefelwasserstoff u. schweflige Säure. Nach der Gewinnung des Chinaldins durch Erhitzen von Anilin mit Aldehyd u. Salzsäure war die Analogie zwischen dieser Synthese u. dem Aldehydgrünprozesse augenscheinlich; es wurde das Aldehydgrün von O. FISCHER als vielleicht der älteste Chinaldinabkömmling angesprochen u. von L. GATTERMANN u. WICHMANN (**89**. I. 318) als solcher bestätigt. Nach letzteren Forschern ist Aldehydgrün schwefelhaltig u. entsteht aus einem aus Aldehyd, Rosanilin u. Säure resultierenden Blau erst beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff u. schwefliger Säure. Die Unterss. der Vff. ergaben folgende Resultate: 1. Sowohl das USÈBE'sche als das nach LUCIUS dargestellte Aldehydgrün ist schwefelhaltig; beide Präparate besitzen jedoch eine verschiedene Zusammensetzung (s. u.). 2. Schon v o r dem Zusatz der Schwefelagenzien entsteht beim bloßen Erwärmen von Rosanilin, Aldehyd u. Säure ein Aldehydgrün (I) von der typischen Zus. des nachmaligen schwefelhaltigen Aldehydgrüns, nur nicht so schön u. lichtecht als letzteres.

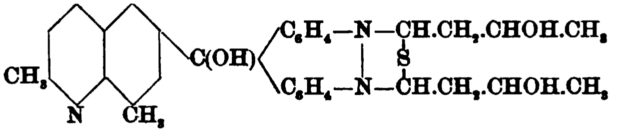
I



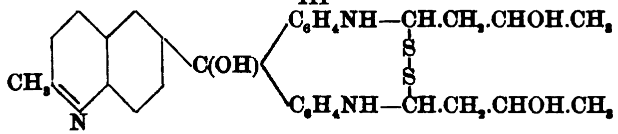
Bildung: zwei Anilinreste der Pararosanilinbase haben sich je mit einem Aldol unter Wasseraustritt kondensiert, während der dritte Anilinrest in Chinaldin übergegangen ist. 3. Die Behandlung des schwefelfreien Grüns mit Hyposulfit oder Schwe-

felwasserstoff u. schwefliger Säure bewirkt einerseits die Abscheidung des dem Grün beigemengten Blau, andererseits Abgabe von Schwefel als wesentlichen Bestandteil an das Grün zur Bildung des schwefelhaltigen Aldehydgrüns. 4. Die beiden offenen Ketten des schwefelfreien Grüns (s. I) sind im USÈBE'schen Grün (II) durch ein, im LUCIUS'schen (III) durch zwei Schwefelatome untereinander verbunden:

II



III



5. Das Aldehydblau von L. GATTERMANN u. G. WICHMANN ist kein Chinaldinderivat, sondern einfach Anhydrotrialdolpararosanilin (IV), welches sich allerdings beim Erhitzen mit Salzsäure in die Leukobase eines Grüns überführen läfst, das aber nicht zum Typus des Aldehydgrüns gehört, sondern das Salz eines Chinaldylbidihydrochinaldylcarbinols darstellt.

IV.

$$HOC\begin{cases} C_6H_4N{=}CH-CH_2-CHOH-CH_3 \\ C_6H_4N{=}CH-CH_2-CHOH-CH_3. \\ C_6H_4N{=}CH-CH_2-CHOH-CH_3 \end{cases}$$

(B. **24.** 1700—15. 8/6. [22/5.] München. Lab. d. techn. Hochschule.) WACHTER.

R. Burmeister und **A. Michaelis**, *Über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chlormalonsäureester.* Mit Rücksicht auf die Mitteilung von MEYER (**91.** I. 1059) und REISSERT (**91.** I. 1519) teilen Vff. mit, dafs aus 3 Mol. Phenylhydrazin und 1 Mol. Chlormalonsäureester sich die Verb. $C_{11}H_{14}N_2O_3$ bildet, Nadeln aus h. Ä., F. 90°, reduziert FEHLING'sche Lsg. beim K. u. vereinigt sich mit Phenylcyanat zu $C_{18}H_{19}N_3O_4$, Nadeln aus A., F. 158°, und mit Phenylsenföl zu $C_{18}H_{19}N_3O_3S$, Prismen aus A., F. 141°. Löst man die Verb. $C_{11}H_{14}N_2O_3$ in wss. KOH und säuert an, so fällt $C_9H_8N_2O_2$, Blättchen aus A., F. 192°. Die Vff. vermuten in dem ersten Prod. den Äthylester einer Carbonsäure des *Hydrazindihydroindoxyls*, $C_6H_4\!<\!\!>\!\overset{N.NH_2}{\underset{CH.OH}{CH}}.COOC_2H_5$.

(B. **24.** 1800—2. 22/6. [30/5.] Rostock. Univ.-Lab.) WAGNER.

C. Willgerodt, *Über das o-Chlorphenylhydrazin und einige Derivate desselben. o-Chlorphenylhydrazin* wird als Chlorhydrat durch Reduktion von o-Chlordiazobenzolchlorid mit $SnCl_2$ erhalten, die Base ist amorph, l. in A., Ä., Bzl., W. *Pikryl-o-chlorphenylhydrazin*, $C_{12}H_8ClN_5O_6$, rote Prismen, F. 160°. *Pikryl-o-chlorphenylhydrazinbenzol*, $C_6H_4Cl.NH.NH.C_6H_2(NO_2)_3,C_6H_6$, gelbe, anscheinend rhomb. Platten. *Pikryl-o-chlorphenylhydrazin-pseudocumol*, $C_6H_4Cl.NH.NH.C_6H_2(NO_2)_3.C_6H_3(CH_3)_3$, gelbe Säulen. *Dinitronitrosophenyl-o-chlorazobenzol*, $C_6H_4Cl.N:N.C_6H_2(N)(NO_2)_2$, gelbrote Säulen, F. 244—245°, kl. in Bzl., durch Kochen von Pikryl-o-chlorphenylhydrazin mit Eg. (B. **24.** 1660—62. 8/6. [22/5.] Freiburg i. B.) WAGNER.

G. Forsell, *Über die Einwirkung des Äthylendiamins auf Thioamide.* (Vorl. Mitteilung). A. W. HOFMANN erhielt durch Erhitzen über den F. aus Dibenzoyl-, bezw. Diacetyläthylendiamin Anhydroverbb. Analog entstehen solche aus Äthy-

lendiamin u. Thioamiden, z. B. aus Äthylendiamin und Thiobenzamid das Athenylbenzenyldiamin:

$\begin{matrix} CH_2.N \\ CH_2.NH \end{matrix} \rangle C.C_6H_5$, dieselbe Verbindung, welche aus Dibenzoyläthylendiamin entsteht. Rubeanwasserstoff (Dithiooxamid) liefert mit Äthylendiamin die Verb.:

$\begin{matrix} CH_2-N \\ CH_2-NH \end{matrix} \rangle C-C \langle \begin{matrix} N-CH_2 \\ NH-CH_2 \end{matrix}$. (B. **24**. 1846—47. 22/6. [9/6.] Upsala. Univ.-Labor.)

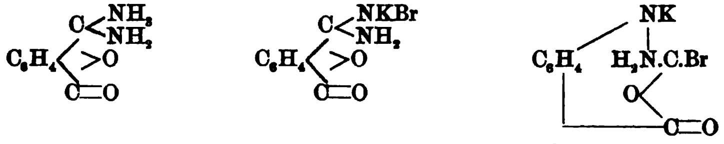
WAGNER.

S. Hoogewerff und **W. A. van Dorp**, *Über die Einwirkung der alkalischen Hypobromite auf einige Imide und auf das Phtaldiamid.* Durch Erwärmung einer Lsg. von 1 Mol. *Succinimid* in einer 10%igen Kalilauge, die auf 6 Mol. KOH ein Mol. Kaliumhypobromit enthält, auf 50—60° während zwei Stunden entsteht das Kalisalz der *β-Amidopropionsäure.* Zur Abscheidung der Säure wird die Lsg. mit HCl angesäuert, zur Trockne eingedampft und mit abs. A. behandelt, in den ein Strom trocknes HCl-Gas eingeleitet wird. Die Säure geht als Chlorhydrat ihres Äthers in Lsg., u. dieses wird durch Silbersulfat in das Sulfat, letzteres durch Barytwasser in das Barytsalz der Säure verwandelt, welches durch H_2SO_4 zers. wird. Die Säure schm. unter Zers. bei 196°. Als Zwischenprodukt der Einw. von KOBr auf Succinimid bildet sich wahrscheinlich die Verb. $\begin{matrix} CH_2-C \langle {}^{NKBr}_{O} \\ CH_2-CO_2K \end{matrix}$, welche sich umlagert in $\begin{matrix} K-N-C_2H_4-CO_2K, \\ O=CBr \end{matrix}$ welcher Körper mit 2KHO, K_2CO_3, KBr und $\begin{matrix} CH_2-NH_2 \\ CH_2-CO_2K \end{matrix}$ bildet.

In ganz analoger Weise läßt sich das *Phtalimid* durch Behandlung mit alk. Hypobromitlsg. in das Kaliumsalz der *Anthranilsäure* überführen. Zur Abscheidung der Säure wurde durch Behandlung mit Kupferacetat deren Kupfersalz bereitet und dessen Suspension in W. mit KSH zersetzt. Die Ausbeute betrug 85% der theoretischen. Die Identität der Säure wurde durch die Analyse, Darst. einer Reihe ihrer Verbb. u. Zersetzungsprodd., wie der Salicylsäure, und durch den Vergleich mit der aus Indigo dargestellten Säure konstatiert. Das Sulfat der Säure enthält nicht zwei, sondern ein Mol. W. — Diese billige Darst. der Säure ermöglicht deren technische Verwendung als Ersatzmittel der Salicylsäure, als Mittel zur Darst. reiner Salicylsäure und vielleicht für die Synthese des Indigos nach dem HERMANN'schen Verfahren (**90**. II. 787 u. 955.)

Bei ähnlicher Behandlung von *Phtaldiamid* mit KOBr wird der *Benzoylenharnstoff* erhalten. Dessen Bildung deuten die Vff., indem sie von einer unsymmetrischen Formel für das Phtaldiamid (I) ausgehen; dahin, daß daraus das Zwischenprod. II hervorgeht, das sich in den Körper III anlagert, aus welchem das Kaliumsalz der o-Ureïdobenzoësäure IV bei Behandlung mit Alkalien entsteht. Dieses Salz ist, wie die Vff. direkt beweisen konnten, unbeständig u. wandelt sich in das Kaliumsalz des Benzoylenharnstoffs V um.

I II III



IV

$C_6H_4 \langle \begin{matrix} NH.CO.NH_2 \\ COOK \end{matrix}$

V

$C_6H_4 \langle \begin{matrix} NH-CO \\ CO-NK \end{matrix}$

Der Benzoylenharnstoff erwies sich mit dem nach der Methode von GRIESS aus Anthranilsäure u. Harnsäure erhaltenen als identisch. (RPB. **10.** 6—12; Delft und Amsterdam.) BODLÄNDER.

F. Kehrmann u. **J. Messinger**, *Zur Kenntnis der Azoniumbasen.* Auch diese Vff. machen darauf aufmerksam, daſs die WITT'sche Vermutung (**91.** II. 59), es seien die Basen aus Diketonen (Benzil) oder α-Ketonalkoholen (Benzoin) einerseits u. Phenyl-o-phenylendiamin andererseits identisch, falsch ist (s. S. 172, F u. B). (B. **24.** 1874—76. 22/6. [10/6.] Aachen, anorg. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

F. Kehrmann und **J. Messinger**, *Berichtigung.* Vff. bedauern, bei ihrer Arbeit über Azoniumbasen (**91.** I. 1059) die analoge von WITT (**87.** 801) übersehen zu haben. (B. **24.** 1799. 22/6. [30/5.] Aachen, anorgan. Lab. der techn. Hochschule.) WAGNER.

Robert Otto, *Zur Frage nach der Verseifbarkeit von Sulfonen.* Nach STUFFER (**91.** I. 23, s. a. AUTENRIETH **91.** I. 396; **90.** II. 1512) sollen Disulfone verseifbar sein, wenn, wie im Äthylendiphenylsulfon, $\begin{matrix}CH_2.SO_2.C_6H_5\\ CH_2.SO_2.C_6H_5\end{matrix}$, die Sulfongruppen an benachbarte C-Atome gebunden sind, nicht aber, wenn sie mit nicht benachbarten C-Atomen vereinigt sind. Nach Verss. von BORMANN u. SCHAFFAIR ist dieser Satz falsch, da *Trimethylendiphenylsulfon*:

$$\begin{matrix}CH_2SO_2.C_6H_5\\ CH_2\\ CH_2SO_2.C_6H_5\end{matrix}$$

zwar unter gewöhnlichem Druck nicht, wohl aber leicht unter Druck verseift wird. Neben Benzolsulfinsäure wird eine Verbindung $C_{18}H_{22}S_2O_5$, F. 85°, gebildet, die man als den Ä. $(C_3H_6SO_2C_6H_5)_2O$ des zunächst entstehenden *β-Phenylsulfonpropylalkohols*, $CH_2.(SO_2C_6H_5).CH_2.CH_2.CH_2OH$, betrachten darf. Analog verhielt sich Trimethylenditolylsulfon, der *Ditolylsulfonpropyläther*, $C_{20}H_{26}S_2O_5$, Blättchen aus A., hat F. 79—80°.

Benzolsulfinsaures Na u. Monochloräthylenchlorid bilden kein Trisulfon, sondern reagieren nach:

$$\begin{matrix}CHCl_2\\ CH_2Cl\end{matrix} + 3C_6H_5.SO_2Na + H_2O = \begin{matrix}CH_2.SO_2C_6H_5\\ CH_2.SO_2C_6H_5\end{matrix} + C_6H_5SO_2Na + 2NaCl + HCl.$$

Das Trisulfon, $CH(SO_2C_6H_5)_2.CH_2SO_2C_6H_5$, läſst sich durch vorsichtige Oxydation mit $KMnO_4$ aus dem Reaktionsprodukt von Natriumthiophenol auf Chloräthylenchlorid darstellen, F. 85—86°. (B. **24.** 1832—36. 22/6. [10/6.] Braunschweig. Lab. f. synth. u. pharm. Chemie.) WAGNER.

T. L. Phipson, *Notiz über Zimmtsäure.* Zimmtsäure läſst sich leicht von Benzoësäure durch die Bildung von Benzaldehyd bei Behandlung mit H_2SO_4 u. Kaliumdichromat unterscheiden. — In erfrorenen Blättern von Laurus nobilis fand der Vf. viel Zimmtöl u. weit mehr als in frischen Blättern. — Das Zimmtöl soll gegen die Keime des Malariafiebers eine stärkere schützende und heilende Wirkung haben als Eucalyptusöl, bezw. Chinin u. Arsenik. (ChN. **63.** 275.) BODLÄNDER.

K. Auwers, *Zur Kenntnis der Hydrobenzoine und ihrer Anhydride.* ZINCKE hat gefunden, daſs beide Hydrobenzoine durch konz. HNO_3, je nach der Dauer der Einw., zu Benzoin oder Benzil oxydiert werden. In zwei Fällen war aus Isohydrobenzoin je ein anderer Körper gewonnen. Da hierin Stereoisomere des Benzils und Benzoins vorliegen konnten, hat Vf. sie wiederzuerhalten versucht, aber vergeblich. Einige andere Verss. schlossen sich an. Mit Brom geben die Hydrobenzoine ein Gemisch von Stilbenbromid u. hauptsächlich Benzil, es findet sonach vorzugsweise Oxydation zum Diketon statt. — Tolylcyanat bildet Verb. $C_{30}H_{28}N_2O_4$, Nadeln aus Eg., F. 233—234°, bezw. Isoverb. — Nädelchen aus heiſser verd. Essigsäure, F. 163°. —

Alkohol. KHS bildet Stilben, analog entsteht bekanntlich aus Stilbenbromid durch Kaliumacetat oder Silberoxalat Stilben. — *Diphenylacetaldoxim*, $C_{14}H_{13}NO$, Nadeln aus verd. h. A., F. 120°. — Die Molekulargewichtsbestimmung der *Hydrobenzoinanhydride* hat E. Beckmann ausgeführt u. fand $C_{28}H_{24}O_2$, die Verbb. sind also, wie schon Zincke annahm, die Äther der Hydrobenzoine. Die ebenfalls von Beckmann ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung der beiden *Dimethylbernsteinsäureanhydride* ergab einfaches Molekulargewicht. (B. **24**. 1776—83. 22/6. [29/5.] Heidelberg. Univ.-Lab.) Wagner.

Paul Juillard u. **Georges Tissot**, *Darstellung von Hydrobenzoin u. von Desoxybenzoin.* Die bisherige Darst. von Hydrobenzoin, $C_6H_5.CHOH.CHOH.C_6H_5$, liefert schlechte Ausbeuten, wozu noch eine schwierige Reinigungsmethode kommt. 1. Ein direktes reines Hydrobenzoin, wenn auch in geringer Ausbeute, erhielten Vff. durch Reduktion von Benzaldehyd (100 g) in essigsaurer Lsg. (500 g Eg., 10 g Essigsäureanhydrid) mit Zinkstaub (100 g), Erwärmen: 100°, $1^1/_2$ Stde. nach dem langsamen Eintragen des Zn). Die resultierende Fl. wird mit der 4—5-fachen Menge W. verdünnt u. das *Hydrobenzoin* (F. 134°, schöne Tafeln aus A.; Ausbeute 5—10°/₀), durch Neutralisieren mit Natriumcarbonat ausgeschieden. — Aus der öligen Masse schieden sich nach einigen Tagen noch weifse Krystalle (F. 82—83°) aus, der Rest war gröfstenteils Benzylalkohol u. Desoxybenzoin. — Bei Anwendung von verd. Essigsäure entsteht bei der Reduktion hauptsächlich Benzylalkohol, $C_6H_5.CH_2.OH$ (K. 204°). — 2. Benzoin sowohl, als auch Acetylbenzoin werden in Eg.-Lsg. durch Zinkstaub fast vollständig in *Desoxybenzoin*, $C_6H_5.CH_2.CO.C_6H_5$ (K. 310—320°, Ausbeute 80°/₀, rein ca. 70°/₀) umgewandelt. Verwendet wurden: 40 g Zn, 40 g Benzoin, 200 g Eg. — Bei der Reduktion des Acetylbenzoins fand demnach vorher Verseifung in Benzoin statt. Hydrobenzoin, bez. Acetylhydrobenzoin konnten unter den Reduktionsprodd. nicht beobachtet werden. — Die Darst. des Acetylbenzoins geschah u. a. vorteilhaft durch Erhitzen (150°, 4 Stdn., Rohr), von Benzoin (2 g) mit Essigsäureanhydrid (10 g). Ausbeute theoretisch. Das *Acetylbenzoin*, $C_6H_5.CO.CH(OC_2H_3O).C_6H_5$ (F. 83°), krystallisiert in weifsen Nadeln. (AGen. [3.] **25**. 387—92. 24/2. Genf.) Wachter.

O. Wallach, *Über Terpene und Campher.* Vortrag, welchen der an der Erforschung dieses Gebietes so hervorragend beteiligte Forscher am 23. Februar in der Deutschen Chemischen Gesellschaft gehalten hat. Es mufs angeraten werden, das Original nachzusehen, da ein Auszug nicht möglich ist. (B. **24**. 1525—79. 8/6. [23/2.].) Wagner.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und ätherischen Öle.* (16. Abhandlung.) *Über neue Verbindungen der Campherreihe u. ein neues Terpen.* Vor kurzem hatten Vf. u. F. Hartmann (**91**. I. 77) ein Isomeres des Camphers beschrieben, das Fenchol, welches Vf., um dessen Ketonnatur anzudeuten, *Fenchon* zu nennen vorschlägt. Man stellt es am besten aus den zwischen 190 u. 195° sd. Anteilen des Fenchelöles rein dar, indem man letztere mit konz. HNO_3 behandelt, wobei Fenchon unangegriffen bleibt, Anethol und andere Verunreinigungen aber entfernt werden. K. 192—193°; D_{19}. 0,9465 (infolge eines Druckfehlers im Original ist **91**. I. 77 D_{23}. zu 0,934, statt 0,943 angegeben). Fenchon erstarrt in einer Kältemischung zu zollgrofsen, sehr harten Krystallen v. F. 5—6°. $[n]_D$ bei 19° = 1,46306; $[\alpha]_D$ = +71,70, bez. + 71,97°. J wirkt beim Erwärmen ähnlich wie auf Campher ein, ebenso PCl_5, P_2O_5 u. P_2S_5. HCl l. Fenchon in der Kälte ziemlich reichlich, scheidet es aber beim Erwärmen wieder aus. Fenchon ist sehr resistent gegen konz., auch rauchende HNO_3. Beim Oxydieren mit $KMnO_4$ bilden sich Dimethylmalonsäure, Essigsäure u. Oxalsäure. Nach Marmé wirkt Fenchon auch physiologisch sehr ähnlich dem Campher. Phenylhydrazin und Alkalidisulfit sind ohne Einw. — *Fenchonoxim.* Der F. ist verschieden, je nach Art des Erhitzens: 150—152°, 159° u. 164—165°, da das Oxim beim längeren Erhitzen W. abspaltet. $[\alpha]_D$ = + 65,94°. — *Fenchonoximanhydrid*, $C_{10}H_{15}N$ (Öl, D_{20}. 0,898;

[n]D = 1,46108; [α]D = + 43,31°). Letzteres Nitril liefert u. Einw. von Na eine ungesättigte *Base*, $C_{10}H_{17}NH_2$, das Analogon des Camphylamins von H. GOLDSCHMIDT (B. **18.** 3297; **19.** 708; **20.** 483) Öl von basischem Geruch, K. 240—250°, nicht konstant. — *Fenchylamin*, $C_{10}H_{17}NH_2$, durch Einw. von Ammoniumformiat auf Fenchon analog dem Bornylamin dargestellt. (Zwischenprod.: die Formylverb. des Fenchylamins, $C_{10}H_{17}NHCOH$.) Farblose Fl., D_{22}. 0,9095; K. 195°, [α]D = — 24,63°. Der Geruch erinnert gleichzeitig an Piperidin und Bornylamin. Zieht begierig CO_2 aus der Luft an. Salze gut charakterisiert. — *Chlorhydrat*, Prismen, l. in W. u. A. — *Pt-Salz*, lange, dünne, wasserhaltige Prismen. *Sulfat*, Nadeln oder Blättchen. — *Nitrat* gut krystallisiert. *Acetylverb.*, F. 92°, *Benzoylverb.*, F. 89,5°, gut krystallisiert. Fenchylamin vereinigt sich mit Benzaldehyd unter Abspaltung von W. zu *Benzylidenfenchylamin*, $C_{10}H_{17}N{=}CH.C_6H_5$. HNO_2 wandelt die Base in ein noch nicht näher unters. Öl, nicht in Fenchylalkohol oder in eine N_2-Verb. um. — *Fenchylalkohol*, $C_{10}H_{17}OH$, isomer mit Borneol, entsteht durch Einw. von Na auf Fenchon. Weifse Krystallmasse, F. 40—41°, D_{50}. 0,933, K. 201°. Unl. in W., ll. in A., Ä., PAe., Essigäther, flüchtig mit Wasserdämpfen. [α]D = — 10,35°. Wird durch HNO_3 zu Fenchon oxydiert. — Entgegengesetzt den für den isomeren Campher von BECKMANN gemachten Erfahrungen vollzieht sich beim Fenchon der Übergang in das Oxim ohne erhebliche Änderung der optischen Aktivität (+ 71,97 : + 65,94), während durch Übergang von Fenchon in Fenchylalkohol die + Drehung in — Drehung umschlägt. — *Fenchylchlorid*, $C_{10}H_{17}Cl$, analog dem Bornylchlorid (A. **230.** 231) mittels PCl_5 dargestellt. Öl, flüchtig mit Wasserdämpfen, K_{14mm}. 84—86°, D_{21}. 0,9830. — *Fenchen*, $C_{10}H_{16}$, aus dem Chlorid durch Einw. von $C_6H_5NH_2$ dargest. (Zwischenprod. *Phenylfenchylamin*, $C_{10}H_{17}NC_6H_5$, farblose Nadeln, F. 93—94°.) Optisch inaktiv, leicht flüchtig, von Camphengeruch, Hauptfraktion 158—160°, [n]D = 1,469, D_{20}. 0,864. Die Ggw. einer Äthylenbindung zeigt die Bildung des *Dibromids*, $C_{10}H_{16}Br_2$ (Öl). Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ erhielt Vf. eine noch nicht näher unters., scheinbar einbasische Oxysäure der Formel $C_{10}H_{16}O_3$. — Auf grund seiner Unterss. kommt Vf. zu dem Schlusse, dafs in dem völlig gesättigten Fenchon eine ringförmige Verknüpfung von C-Atomen vorhanden ist, dafs eines der Kern-C-Atome ein 2-fach gebundenes O-Atom trägt, und dafs wahrscheinlich eine Diagonalbindung zwischen den ringförmig verknüpften Atomen vorliegt. Unter Zugrundelegung der BREDT'schen Campherformel mufs wegen der Überführbarkeit des Fenchons in Dimethylmalonsäure eine Atomgruppierung:

CH_3 CH_3
$>C<$
C C
· :

angenommen werden, u. der Nachweis von Essigsäure unter den Oxydationsprodd. spricht ferner für die Gegenwart einer weiteren Gruppe C—CH_3. — Die Unters. wird fortgesetzt. (A. **263.** 129—56. 3/4. [10/3.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) HEFELMANN.

G. Wagner, *Entgegnung auf Markownikoff's Bemerkungen* (vgl. **91.** I. 586). Vf. weist die Anschauung, dafs er MARKOWNIKOFF's Publikationen unrichtig aufgefafst habe, zurück u. bringt Belege hierzu bei. Auch gegen die übrigen Äufserungen MARKOWNIKOFF's erhebt Vf. begründeten Einspruch. (B. **24.** 1682—84. 8/6.) SACHSSE.

Henry E. Armstrong, *Studien über die Terpene und verwandte Verbindungen. Die Natur der Terpentinöle, einschliefslich der aus Pinus Khasyana erhaltenen.* Unter dem Einflusse von Luft im Sonnenlicht geht *französisches* Terpentinöl, wie SOBRERO nachwies, zum Teil in eine krystallinische Verb. der Formel $C_{10}H_{18}O_2$ über, welche starke Rechtsdrehung zeigt. Aus *amerikanischem* Terpentinöl entstehen auch Krystalle, aber dieselben sind nicht einheitlich u. differieren namentlich im Drehungsvermögen. Vollkommen einheitliche Krystalle, die den aus französischem Terpentinöl erhaltenen

in allen Beziehungen gleichen und nur das entgegengesetzte Drehungsvermögen in gleicher absoluter Stärke besitzen, wurden aus dem Terpentinöl aus Pinus Khasyana, einer in Britisch Birma wachsenden Conifere, erhalten. Die Mischung dieses mit dem Prod. aus franz. Terpentinöl giebt einen inaktiven Körper von weit niedrigerem F. Im amerikanischen Terpentinöl ist dieser u. daneben der linksdrehende Körper enthalten. Der Vf. nennt den Körper nach seinem Entdecker *Sobrerol* u. glaubt, daſs es nur zwei Terpene giebt, das im französischen Terpentinöl u. das im Terpentinöl aus Birma enthaltene, welche als Rechts- u. als Linksterebentin bezeichnet werden. Das aus Sobrerol durch Dest. oder aus Terpentin u. salpetriger Säure erhaltene, von WALLACH und OTTO als Pinol, von WALLACH später als Pinolhydrat bezeichnete Prod. ist kein alkoholartiges Prod., kein „ol", u. der Vf. nennt es deshalb *Sobreron*. Das aus beiden aktiven Modifikationen des Sobrerols erhaltene Sobreron ist inaktiv und giebt bei Rückverwandlung in das Sobrerol die inaktive Modifikation. Durch fraktionierte Belichtung amerikan. Terpentinöles, d. h. Abscheidung des Sobrerols, Dest. des unveränderten Öles, erneute Belichtung etc. wurden mehrere Produkte erhalten, von denen das erste eine höhere Rechtsdrehung besaſs als die folgenden. Daraus folgt, daſs Rechtsterebentin der Hauptbestandteil des amerikanischen Terpentinöles ist (vgl. **90**. II. 241). (JCh. **59**. 311—15.) BODLÄNDER.

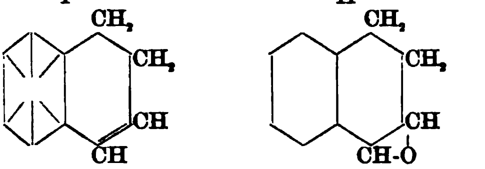
Henry E. Armstrong und **W. J. Pope**, *Studien über die Terpene u. verwandte Verbindungen. Sobrerol, ein Produkt der Oxydation von Terebentin (Terpentinöl) im Sonnenlicht.* Die beiden aktiven Modifikationen des Sobrerols (vgl. das vorstehende Referat) haben in alkoh. Lsg. das Drehungsvermögen $[\alpha]_D \pm 150^0$. Sie krystallisieren aus alkoh. Lsg. in langen, tafelförmigen Krystallen von bis 30 mm Länge, aus W. in dicken Säulen und bilden enantiomorphe, hemiëdrische Formen des monoklinen Systems; sie besitzen Glasglanz, sind farblos u. durchsichtig; a : b : c 2,4113 : 1 : 0,8531, β 83° 38′, beobachtet {100}, {001}, {110}, {$\bar{1}$11}. Parallel dem Orthopinakoid ist ein vollkommener, parallel der Basis ein unvollkommener Blätterbruch. Die Krystalle sind biegsam u. sehr weich. In seltenen Fällen macht sich die Hemiëdrie dadurch bemerkbar, daſs die Hälfte der Flächen {$\bar{1}$11} fehlt; fast immer aber ist sie an der Anordnung der Flüssigkeitseinschlüsse in den Krystallen, die infolge eines skelettartigen Aufbaues vorhanden sind, zu erkennen, u. aus dieser Anordnung konnte mit Sicherheit vorausbestimmt werden, welchen Drehungssinn die aus den Krystallen bereiteten Lösungen haben würden.

Aus Lösungen, die beide entgegengesetzt drehenden Modifikationen in gleichen Mengen enthielten, krystallisierte eine optisch inaktive Modifikation in rhombischen Krystallen. a : b : c 2,4242 : 1 : 0,8268; beobachtet {100}, {110}, {101}. Abgesehen von dem Winkel {100}: {001}, der bei der monoklinen Modifikation 83° 38′ betrug, bei der rhombischen 90° betragen haben würde, ähneln sich die Krystalle des aktiven und der inaktiven Modifikation in allen geometrischen, optischen u. sonstigen physikalischen Verhältnissen in hohem Grade. In einzelnen Fällen tritt auch bei den rhombischen Krystallen Skelettstruktur auf; dieselbe ist aber hier eine symmetrische. (JCh. **59**. 315—20; Central Institution, Chemical Departement.) BODLÄNDER.

Giacomo Ciamician, *Konstitution des Naphtalins.* Vf. kritisiert die BAMBERGER'sche Naphtalinformel (**90**. II. 555). Die Resultate der Unters. BAMBERGER's stehen nach Meinung des Vfs. im vollen Einklange mit der Auffassung BAEYER's, wonach dem Naphtalinringe und ähnlichen KW-stoffen Bindungen von mittlerer Festigkeit zwischen den festeren und weniger festen Formen des Benzolrings zukommen, während die Formel BAMBERGER's diesem Verhalten nicht entspricht. Vf. schlägt daher als Ausdruck für die Konstitution des Naphtalins ein anderes Schema vor, das er durch Abbildungen erläutert. (RAL. **7**. 378—84. [10/5.*].) SACHSSE.

Eug. Bamberger u. **W. Lodter,** *Über ein ringförmiges Analogon des Äthylens. Naphtalindihydrür* (I) entspricht im wesentlichen dem Äthylen. Es verbindet sich leicht mit HClO. Die Verb. liefert mit Alkali fünf verschiedene Substanzen. Drei isomere der Formel $C_{10}H_{10}O$, darunter Tetrahydronaphtylenoxyd (II), einen zweiatomigen Ringalkohol, $C_{10}H_{12}O_2$ und Naphtalin. Das Tetrahydronaphtylenoxyd neigt so zu Additionen, daſs es aus $FeCl_3$ HCl entnimmt u. $Fe(OH)_3$ fällt. (B. **24.** 1887 bis 88. 22/6. [29/5.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

I II



E. Nölting u. **E. Grandmougin,** *Über die Konstitution der Hydrazone des β-Naphtochinons.* Ob das Phenylazo-β-naphtol oder das isomere Hydrazon des β-Naphtochinons als Azokörper I u. II oder als Hydrazone III u. IV zu betrachten sind, ist noch zweifelhaft.

I: $C_{10}H_6<^{(OH)^2}_{(N:N.C_6H_5)^1}$ II: $C_{10}H_6<^{(OH)^1}_{(N:N.C_6H_5)^2}$

III: $C_{10}H_6\lll^{(O)^2}_{(N.NH.C_6H_5)^1}$ IV: $C_{10}H_6\lll^{(O)^1}_{(N.NH.C_6H_5)^2}$

Für die Auffassung als o-Oxyazoverb. spricht nun der von den Vff. festgestellte Umstand, daſs die aus β-Naphtochinon u. Phenylhydrazin entstehende Verb. mit Diazobenzolchlorid unter Bildung des Phenyldisazo-α-naphtols, $C_{10}H_5(OH)^1(N:N.C_6H_5)_2{}^{2\cdot 4}$, reagiert. Weiter spricht für die Azoformel, daſs der Äthyläther zu Anilin u. Amidonaphtoläther reduziert wird, ohne daſs eine Spur Monäthylanilin entsteht. Auch Hydroxylamin ist ohne jede Einw. auf die Verb., während man aus ihr — als Hydrazon betrachtet — ein Oxim erwarten könnte. Phenyldisazo-α-naphtol hat F. 193°, nicht 183°, wie von KROHN **89.** I. 18 angegeben. Acetylverb., $C_{24}H_{18}N_4O_2$, braune, prismatische Blättchen aus A., F. 159—160°, zll. in A., Äthyläther, $C_{24}H_{20}ON_4$, mkr., rotbraune Nadeln aus A., F. 121°; Methyläther, $C_{23}H_{18}ON_4$, blauschwarze Nadeln aus A., F. 123°. (B. **24.** 1592—97. 8/6. [11/5.] Mühlhausen i. E. Chemieschule.) WAGNER.

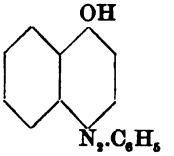
E. Nölting u. **E. Grandmougin,** *Über einige o-Azoverbindungen des α-Naphtols (β-Naphtochinonhydrazone).* Die nachstehend beschriebenen Verbb. sind hauptsächlich dargestellt, um ihre Farbnüancen mit denen der isomeren p-Reihe zu vergleichen. *p-Sulfophenyl-o-azo-α-naphtol,* $C_{10}H_6(OH).(N_2.C_6H_4.SO_3H)$, aus β-Naphtochinon und phenylhydrazin-p-sulfosaurem Na, färbt aus saurem Bade Seide u. Wolle schön ponceau, Natriumsalz rote Prismen. *o-Phenylazo-α-naphtol-m-carbonsäure,* $C_{10}H_6(OH).(N_2C_6H_4.COOH)$, aus β-Naphtochinon u. m-Hydrazinbenzoësäure, unl. in W., Prismen aus A., giebt auf Seide u. Wolle bläuliches Rot, Acetylverb., $C_{19}H_{14}N_2O_4$, gelborange Nadeln aus Bzl., F. 210°, ll. in A., wl. in Bzl. u. Eg.

Im allgemeinen scheint es, als ob die o-Oxyazofarbstoffe des α-Naphtols rot, die p-Verb. aber gelbbraun sind. (B. **24.** 1597—1600. 8/6. [11/5.] Mühlhausen i. E. Chemieschule.) WAGNER.

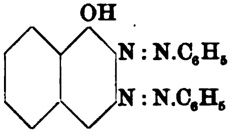
E. Nölting u. **E. Grandmougin,** *Über Umlagerungen bei der Bildung der Disazoverbindungen des α-Naphtols.* Aus Naphtochinonhydrazonen oder nach der Vff. Annahme (siehe oben) aus o-Azoverbb. des α-Naphtols bilden sich normal die Disazoverbb. Läſst man aber auf p-Phenylazo-α-naphtol (I) die Diazoverbb. der m-Amido-

benzoësäure oder der Sulfanilsäure wirken, so bildet sich in beiden Fällen Phenyldisazonaphtol (II) u. m-Amidobenzoësäuredisazo-α-naphtol III, bezw. Sulfanilsäure-

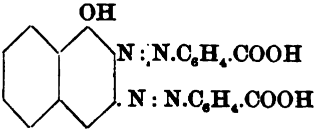
I



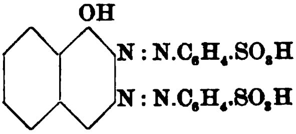
II



III



IV

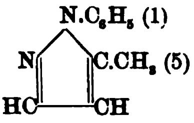


disazo-α-naphtol, IV. Verb. $C_{10}H_5(OH)^1(N:N.C_6H_4.COOH)^2(N:N.C_6H_5)^4$, mikr., braune Nadeln, F. u. Zers. 245—246°, aus α-Naphtochinonhydrazonbenzoësäure und Diazobenzolchlorid, Acetylverb., $C_{25}H_{18}O_4N_4$, gelbe Nadeln aus sd. Bzl. (B. **24**. 1601—5. 8/6. [11/5.] Mühlhausen i. E. Chemieschule.) Wagner.

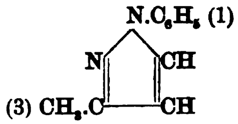
R. Brasch, *Über Nitroverbindungen des Alizarins, Purpurins.* Vf. untersuchte einige Nitroalizarine, bez. Derivate von solchen. *Diacetyl-α-nitroalizarin,* $C_{14}H_5(NO_2)(OC_2H_3O)_2$, goldgelbe Nadeln aus Eg., F. 194—195,5°, durch Eintragen von Diacetylalizarin in 2 Tln. eisgekühlte, farblose HNO_3 (D. 1,5), kalte Sodalsg. verseift zu α-Nitroalizarin, welches aber F. 289° hatte, nicht, wie Schunck u. Römer angeben, 194—196°. Letztere erwähnen noch eine Verb. F. 282°, welche Vf. nicht auffinden konnte, u. welche wahrscheinlich das Nitroalizarin selbst ist, während der für dieses angegebene F. 194—196° dem des Diacetylnitroalizarins naheliegt. α-Nitroalizarin wurde zu Amidoalizarin reduziert u. dieses diazotiert, die Diazotierung ist nicht vollständig, das diazotierte Gemisch liefert beim Kochen Purpurin.

Nach Strecker entsteht aus Alizarin durch rauch. HNO_3 zunächst ein labiler Körper, der durch W. in Nitroxyalizarin, d. h. Nitropurpurin, übergeht. Dies Zwischenprod. entsteht auch aus Purpurin durch rauch. HNO_3 u. ist dem Nitropurpurin isomer, weshalb es als Pseudonitropurpurin bezeichnet wird. Dasselbe Pseudonitropurpurin entsteht durch rauch. HNO_3 aus β-Nitroalizarin u. aus α-Nitroalizarin. Das Nitropurpurin kann durch Schwefelammon reduziert werden. (B. **24**. 1610—19. 8/6. [11/5.] Mühlhausen i. E. Chemieschule.) Wagner.

L. Claisen u. **P. Roosen,** *Über einige Pyrazolderivate.* Die Pyrazole entstehen bekanntlich leicht aus 1-3-Diketonen, Ketonaldehyden und Ketonoxaläthern durch Phenylhydrazin, doch blieb die Stellung der Substituanten noch zu ermitteln. Das Methylphenylpyrazol kann sowohl aus Acetessigaldehyd als aus Acetonoxalsäure gewonnen werden. In beiden Fällen ist die Bildung von isomeren möglich, aus Acetessigaldehyd kann:



und

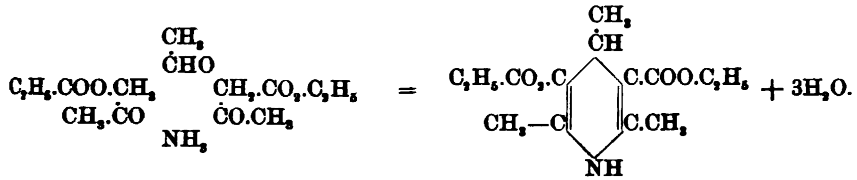


entstehen. Beide sind von Knorr beschrieben (**89**. I. 288); durch Vergleichung wurde gefunden, daſs aus Acetessigaldehyd ein Gemenge von 1-Phenyl-3-methylpyrazol und 1-Phenyl-5-methylpyrazol entsteht, daſs aber aus Acetonoxalsäure ausschlieſslich 1-5-Verb. erhalten wird.

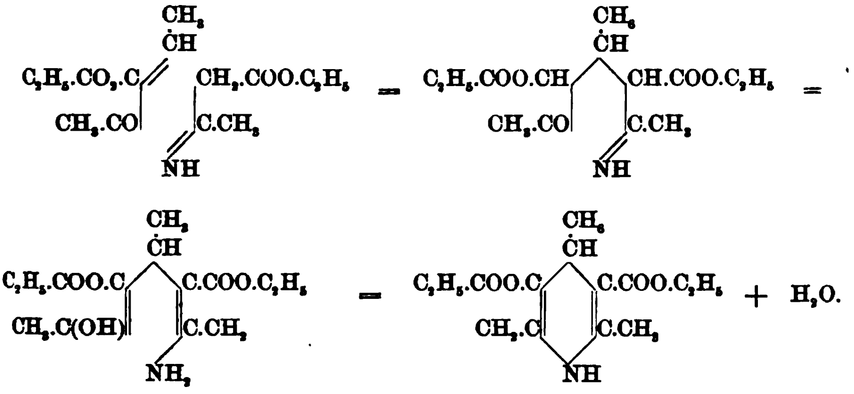
1-Phenyl-5-methylpyrazol-3-carbonsäure hat F. 106°, Methylester, fl., K_{109}. 255 bis 256°, Amid, F. 146°, das Na-Salz hat nach TAPPEINER stark diuretische Wirkungen. *1-Phenylpyrazol-3-5-dicarbonsäure* (BALBIANO **90.** II. 49) wird besser durch Oxydation der vorigen Säure mit Permanganat erhalten, F. 266°, Dimethylester, F. 127 bis 128°, Diamid, F. 190°, beim Erhitzen der Säure oder des sauren Ca-Salzes entsteht 1-Phenylpyrazol-3-carbonsäure, welche so am bequemsten erhalten wird. Da die 1-Phenylpyrazol-4-carbonsäure fast unzersetzt destilliert werden kann, so wird auch hier wie bei den Pyridincarbonsäuren das Carboxyl um so leichter abgespalten, je näher es dem Stickstoff steht. Auch die SKRAUP'sche Regel, wonach der F. von Amidobenzoësäuren u. Pyridinmonocarbonsäuren um so höher, je weiter das Carboxyl vom Stickstoff entfernt ist, findet sich bei den Phenylpyrazolcarbonsäuren bestätigt.

Im Phenyl substituierte Phenylpyrazole werden leicht mit p-Hydrazinbenzolsulfosäure u. 1-3-Diketonen etc. erhalten. (B. **24.** 1888—94. 23/6. [11/6.] Aachen. Organ. Lab. d. techn. Hochschule). WAGNER.

C. Beyer, *Über den Mechanismus der Hantzsch'schen Pyridinsynthesen.* Die HANTZSCH'sche Rk. zwischen β-Ketonsäureestern u. Aldehyden bei Ggw. von Ammon wird gewöhnlich formuliert:



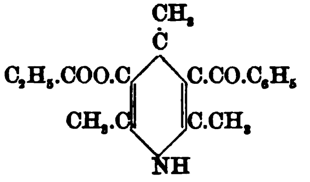
Man kann nun annehmen, daß zunächst aus dem Aldehyd u. dem Ketonsäureester z. B. Äthylidendiacetessigester entsteht, u. erst auf diesen das Ammoniak wirkt. Dem steht entgegen, dafs aus dem entsprechenden Benzylidendiacetessigester und NH_3 kein Pyridinderivat entsteht. Die Rk. kann aber auch im Sinne folgender Gleichungen verlaufen:



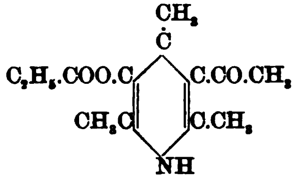
Es entsteht also zunächst je ein Molekül Äthylidenacetessigester u. ein Molekül Paramidoacetessigester, die sich vereinigen. Man erhält nun, u. zwar in vorzüglicher Ausbeute (81°/₀ vom berechneten) Dihydrocollidincarbonsäureester, wenn man gleiche Moleküle Paramidoacetessigester u. Äthylidenacetessigester zusammenbringt, analog entsteht Dihydrophenyllutidindicarbonsäureester aus Benzalacetessigester u. Paramidoacetessigester. Die Rk. ist allgemein verwendbar, nicht nur für Amidoketonsäureester, sondern auch für die Ammoniakverbb. von Benzoyl- u. Acetylaceton. Man er-

hält aus diesen β-Benzoyldihydrocollidinmonocarbonsäureester (I) u. β-Acetyldihydrocollidinmonocarbonsäureester (II), ferner einen am Stickstoff methylierten Benzoylcollidinmonocarbonsäureester (III) aus dem Methylaminderivat des Benzoylacetons, $C_6H_5CO.CH_2C(:NCH_3).CH_3$, Blättchen aus PAe., F. 74—75°.

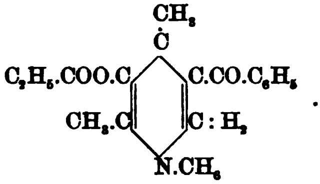
I



II



III



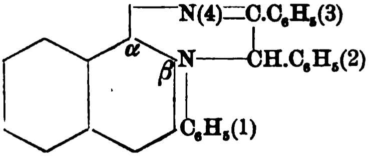
(B. **24**. 1662—70. 8/6. [23/5.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

Paul Schwarz, *Über reines β-Pikolin.* Nach der (**90**. II. 699) angegebenen Methode hat Vf. gröſsere Mengen *β-Pikolin* dargestellt. Durch Erhitzen mit Benzaldehyd wurden nur 5% einer Base erhalten, welche sich als BAURATH's Stilbazol (**88**. 549) erwies. Demnach enthielt das β-Pikolin etwas α-Pikolin u. das β-Pikolin reagierte nicht mit Benzaldehyd. Auch mit Chloral trat keine Rk. ein. Durch Erhitzen mit Benzaldehyd läſst sich demnach α- u. β-Pikolin trennen. Das gereinigte β-Pikolin lieferte folgende Konstanten: K. 141,5° (unk.) u. 143,5° (c), D^0_4. 0,97 256, F. des Platinsalzes 201—202°, des Goldsalzes 186°, des Pikrates 149—150°, des Quecksilberdoppelsalzes 147—149°. (B. **24**. 1676—78. 8/6. [25/5.] Breslau. Univers.-Labor.) WAGNER.

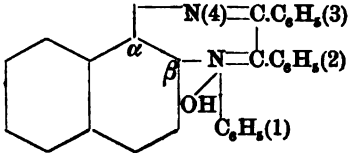
Otto Fischer u. Max Busch, *Über eine neue Klasse von fluoreszierenden Farbstoffen der Chinoxalinreihe II.* Die Verbb. — Dihydrochinoxaline — entstehen (**91**. I. 750) aus α-Ketonalkoholen u. o-Diaminen, sie sind sauerstofffrei. Wenn sie aus nicht substituierten Diaminen entstehen, können sie leicht u. glatt zu Chinoxalinen oxydiert werden, die aus am Amidreste substituierten Basen geben meist unbeständige, leicht dissociierbare Salze. Diese letzteren hält WITT für identisch mit den von ihm (**87**. 801) beschriebenen Azoniumbasen, trotzdem sie Sauerstoff enthalten, nämlich Ammoniumbasen sind.

Während die einfachen Dihydrochinoxaline durch Oxydationsmittel glatt in Chinoxaline übergehen, werden die am Amidrest substituierten — z. B. das aus Benzoin u. β-Phenyl-o-naphtylendiamin entstehende *1-2-3-Triphenylätho-α-β-hydronaphtochinoxalin* (I) (s. **91**. I. 750) durch $FeCl_3$ glatt in die Azoniumbase, in das *1-2-3-Triphenylätho-α-β-naphtazoniumhydroxyd* (II):

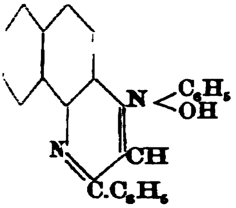
I



II



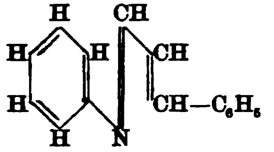
übergeführt, $C_{30}H_{22}N_2O$, gelbe Prismen aus A., F. 167°, ll. in Ä., Eg., Bzl., weniger in Ä., nicht l. in W., die Lsgg. in A., Ä., Bzl. fluorescieren gelbgrün, $C_{30}H_{21}N_2Cl$, dunkelgelbe Nadeln aus verd. A. Man erhält also auf diesem Wege die WITT'schen Azoniumbasen, die auch aus Benzoin u. substituierten Diaminen zuweilen, z. B. beim Erhitzen mit $ZnCl_2$ auf 200° in offenem Gefäfse entstehen.



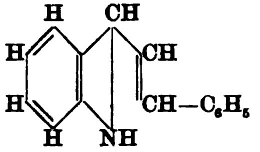
Auch aus Bromacetophenon und β-Phenyl-o-naphtylendiamin entsteht keine Hydroverb., sondern direkt das *1,3 - Diphenyläthonaphtazoniumbromid*, $C_{24}H_{17}N_2Br$ (s. nebenstehend), gelbe Blättchen; die Base selbst, $C_{24}H_{18}N_2O$, grünliche Säulen aus A., ll. in A., h. Bzl., Eg., weniger in Lg. u. A., unl. in W., F. 148°. (B. **24.** 1870—74. 22/6. [11/6.] Erlangen. Univ.-Lab.) WAGNER.

W. v. Miller, *Zur Chinaldinsynthese.* Der Verlauf der Chinaldinsynthese ist bis jetzt trotz mehrfacher Erklärungsversuche immer noch dunkel, was in der Schwierigkeit der Erklärung der α-Stellung des Methyls begründet ist. Aus Verss. von RHODE gelegentlich der α-Phenylchinolinsynthese, wobei sowohl bei Einw. von Zimmtanilid mit Salzsäure, als auch von Zimmtanilid, 1 Mol. Zimmtaldehyd u. Salzsäure fast die gleiche Ausbeute an α-Phenylchinolin erhalten wurde, geht scheinbar hervor, dafs sich fertig gebildeter Zimmtaldehyd an der Rk. nicht beteiligt. Da demnach der aus dem Anilid losgelöste Zimmtaldehyd aufser Rk. tritt, so mufs das α-Phenylchinolin innerhalb des Zimmtanilids selbst durch intramolekulare Umlagerung entstehen, was nach Vf. auf folgende Weise stattfinden kann:

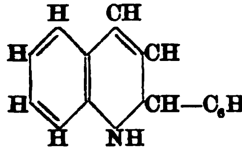
I.



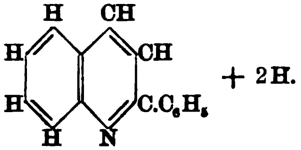
II.



III.



IV.

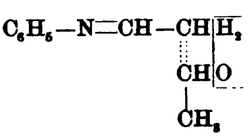


Nach dieser Auffassung ist die Bildung der SCHIFF'schen Basen eine wesentliche Phase der Chinaldinsynthesen. Durch Übertragung dieser Ergebnisse auf die Chinaldinsynthese ergiebt sich folgender wahrscheinlicher Verlauf: Es bildet sich zuerst die entsprechende SCHIFF'sche Basis, welche das Radikal des Crotonaldehyds an Stickstoff gebunden enthält, $C_6H_5N{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_3$, u. diese geht in obiger Weise durch intramolekulare Umlagerung in Chinaldin über. Die Bildung des Crotonidenanilins (SCHIFF'sche Basis) scheint so zu erfolgen, dafs sich erst Äthylidenanilin bildet, an welches sich ein zweites Mol. Acetaldehyd unter Wasserabspaltung lagert (I).

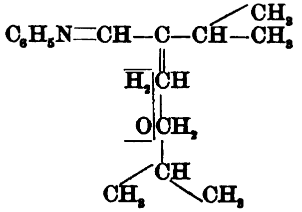
Hierfür spricht das Auftreten von monalkylierten Anilinen als Nebenprodukte, welche hinsichtlich ihrer Kohlenstoffanzahl den SCHIFF'schen Basen vom Typus des Äthylidenanilins entsprechen. Das analog zusammengesetzte Valerylidenanilin, $C_6H_5N{=}CH.CH_2.CH(CH_3)_2$, giebt nach EIBNER mit Valeraldehyd und Salzsäure in kräftiger Rk. *α-Isobutyl-β-isopropylchinolin* in vorzüglicher Ausbeute, welches jedenfalls nach vorheriger Kondensation aus der entstandenen Base nach der beim Zimmt-

anilid entwickelten Rk. sich bildet (II). Dasselbe α-Isobutyl-β-isopropylchinolin entsteht beim Kochen der Valeraldehydanilinbase mit Salzsäure ohne Zusatz von freiem

I



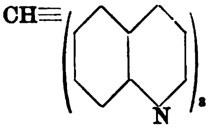
II



Valeraldehyd oder auch beim Schmelzen derselben Base mit entwässertem Chlorzink, jedoch in geringer Menge, da hierbei der zum Aufbau der Basis $C_6H_5N{=}CH{-}C_9H_{17}$ nötige Valeraldehyd erst durch Abspaltung aus Valeraldehydanilin gewonnen werden muſs. In analoger Weise läſst sich die SCHULTZ'sche Chinaldindarstellung erklären. — Das bei der Chinaldinbildung zuerst entstehende Dihydrochinaldin ist anscheinend viel unbeständiger als das beim Chinaldinisieren von p-Rosanilin mit Aldehyd und Salzsäure isolierte Didihydrotrichinaldylmethan. Durch Abgabe von Wasserstoff geht Dihydrochinaldin in Chinaldin u. durch Wasserstoffaufnahme in Tetrahydrochinaldin über. Ein Teil des Dihydrochinaldins wird durch die SCHIFF'schen Basen unter Reduktion der letzteren zu Alkylanilinen oxydiert. (B. **24**. 1720—28. 8/6. [22/5.] München. Chem. Lab. d. techn. Hochsch.) WACHTER.

E. Nölting u. Ch. Schwartz, *Über Trichinylmethan.* Die Verb. $(C_9H_6N)_3CH$ wird erhalten, wenn man p-Rosanilin oder p-Leukanilin der SKRAUP'schen Chinolinsynthese unterwirft. Das Radikal C_9H_6N nennen die Vff. *Chinyl.*

Trichinylmethan:

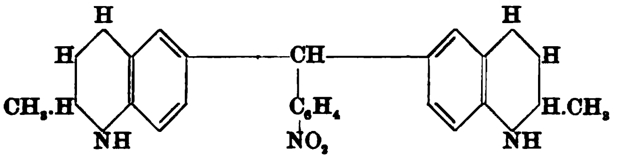


Nadeln aus A., F. 202°, Blättchen mit Krystallw. oder Krystallalkohol, F. 97—98°, ll. in A., Bzl., Ä., wl. in Lg., CS_2, sd. W., ll. in Säuren, mit Chloranil u. CO_2 giebt es keine Farbrkk., $CH(C_9H_6N)_3$. 3 HCl, Blättchen, l. in W. u. A., unl. in Bzl. u. Ä., $C_6H_2(NO_2)_3OH$. $C_{28}H_{19}N_3$, gelbe Nadeln aus verd. A., $4(C_{28}H_{19}N_3)$. $3H_2PtCl_6 + 3H_2O$, wl. in k. W., l. in A., $CH(C_9H_6NCH_3J)_3$, gelbe Blättchen oder Nadeln aus verd. A., ll. in W., wl. in A., unl. in Ä., F. 265—266° unter Zers., $C(OH)(C_9H_6N)_3$, Nadeln aus verd. A., F. 108°, ll. in Bzl., A., wl. in Lg. *Dichinylketon,* $CO(C_9H_6N)_2$, wurde aus p-Diamidobenzophenon beim Erhitzen mit Glycerin, H_2SO_4 u. Pikrinsäure erhalten, braune Nadeln, aus verd. A., F. 174°, ll. in A., wl. in sd. W., $CO(C_9H_6N)_2.2HCl$, Nadeln, sll. in W. u. A. (B. **24**. 1606—9. 8/6. [11/5.] Mühlhausen i. E. Chemieschule.) WAGNER.

A. Ladenburg, *Synthese sauerstoffhaltiger Pyridine und Piperidinbasen. Synthese des Hydrotropins und des Paratropins. α-Pikolylalkin,* $C_5H_4(CH_2.CH_2OH)N$, aus α-Pikolin u. Paraformaldehyd (vergl. **89**. II. 987), K. ist 114—116° bei 9 mm, Benzoylverb., $C_5H_4(CH_2.CH_2OC_6H_5.CO)N$, bildet ein Platinsalz $(C_{14}H_{13}NO_2)_2H_2PtCl_6$, F. 164—168°, wl. in k. W., u. Goldsalz, $C_{14}H_{13}NO_2.HAuCl_4$, Prismen aus h. verd. Salzs., bei der Oxydation entsteht nur Pikolinsäure, keine Pyridylessigsäure. Das Reduktionsprod., das Pipekolylalkin, ist ebenfalls schon a. a. O. erwähnt, K. 234,5° (c). *n-Methylpipekolylalkin,* $C_5H_9(CH_2.CH_2OH)NCH_3$, fl., K. 233,5° (c.), ll. in W. u. A., weniger in Ä., Chlormethylatgoldsalz, $C_5H_9(CH_2.CH_2.OH)N(CH_3)_2Cl.AuCl_3$, gelbe Nadeln aus h. W., F. 211—212°, mit Tropasäure entsteht ein Alkeïn, welches stark mydriatisch wirkt. Zur Darst. des n-Methylpipekolylalkins kocht man das Alkin mit überschüssiger Lsg. von methylschwefels. Kali. Diese Methode ist von allgemeiner

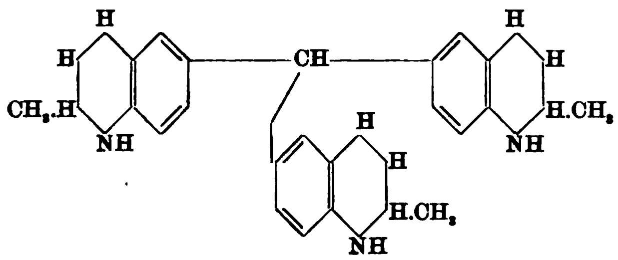
Verwendbarkeit. Zur Reinigung dient das Quecksilberdoppelsalz, $C_8H_{17}NOHCl.5HgCl_2$, F. 214°. Vf. nennt das n-Methylpipekolylalkin · *Hydrotropin*. Durch Entziehung von 2 Atomen H mufste nach des Vfs. Annahmen dieses in Tropin übergehen. Es gelang zwar, durch Oxydation mit Ferricyankalium 2 Atome H abzuspalten, es entsteht aber ein isomeres Tropin, das Paratropin, u. es bleibt zweifelhaft, ob die H-Atome aus dem Piperidinkerne oder aus der Seitenkette abgespalten sind. *Paratropin*, $C_8H_{15}NO$, fl., K. 200—203°, $C_8H_{15}NO.HAuCl_4$, monosymmetrische Tafeln, a : b = 0,90322 : 1, $\beta = 58°51'$ (nach HINTZE); $C_8H_{15}NO.HCl.6HgCl_2$, F. 225° unter Zers.; $(C_8H_{15}NO)_2H_2PtCl_6$, orangegelbe Prismen, F. 195—197° unter Zers. Mit Tropasäure entsteht auch hier ein mydriatisch wirkendes Prod. (B. **24**. 1619—28. 8/6. [13/5.].) WAGNER.

W. v. Miller u. **J. Plöchl**, *Farbstoffe aus Hydrochinaldin*. Da GATTERMANN und WICHMANN (**89**. I. 318) ihr Aldehydblau für ein Trichinaldylcarbinol, resp. die hydrierte Verb. hielten, so suchten Vff. zur Aufklärung des Aldehydgrüns (s. v. Abhandlung) zu diesem Körper auf folgendem Wege zu gelangen. Tetrahydrochinaldinchlorhydrat wurde mit p-Nitrobenzaldehyd, absol. Alkohol u. Chlorzink erhitzt, das Kondensationsprod. (gelbe Flocken), resp. die erhaltene Base (gelbe, amorphe Flocken, ll. in Bzl., A., Ä.; giebt mit Chloranil in alkoh. Lösung ein prachtvolles Grün), von voraussichtlich der Zus. eines *Mononitrophenylditetrahydrochinaldylmethans:*



mittels Zinn u. Salzsäure zu *Amidophenylditetrahydrochinaldylmethan*, $C_{27}H_{31}N_3$ (weifse, amorphe Flocken, unl. in W., Lg., l. in A. Ä., Bzl.; giebt bei der Oxydation mit Chloranil einen prächtigen rotvioletten Farbstoff), reduziert u. dieses durch Erhitzen mit konz. Salzsäure u. Aldehyd in das Chinaldinprod. übergeführt.

Letzteres ist ll. in A., unl. in Lg., liefert bei der Oxydation ein blaustichiges Grün, woraus sich ergiebt, dafs ein Chinaldinrest in tinktorieller Beziehung ebenso indifferent ist, wie ein Phenylrest. Die Leukobase entspricht demnach der Leukobase des Bittermandelölgrüns. Durch Reduktion des Chinaldinproduktes mit Sn u. HCl resultiert das *Tritetrahydrochinaldylmethan:*



(fast weifse Flocken, l. in A., Ä., Bzl.), welche Base mit Chloranil in äther. Lsg. einen schönen blauvioletten Farbstoff (kupferglänzende Flocken) liefert. Dieses Blau wird mit unterschwefligsaurem Natrium oder mit H_2S u. SO_2 nicht in Grün übergeführt, wohl aber durch Erhitzen mit Jodmethyl. Ein Umschlag in Grün erfolgt auch mittels Salzsäure, welche Farbe aber beim Verdünnen mit W. wieder in Blau übergeht. Eine Analogie dieses blauen Farbstoffes mit Methylviolett ist unverkenn-

bar. — Sonach kann man auf diesem Wege weder zum GATTERMANN-WICHMANN'schen Aldehydblau, noch zu einem hieraus derivierenden schwefelhaltigen Aldehydgrün gelangen. (B. **24**. 1715—20. 8/6. [22/5.] München. Chem. Laborat. der technischen Hochsch.) WACHTER.

R. Kobert, *Über Saponinkörper.* Durch die Arbeiten von N. KRUSKAL über einige Saponinsubstanzen u. „über Agrostemma Githago" sind die Arbeiten über Saponinkörper im Laboratorium des Vfs. teilweise abgeschlossen worden. Es hat sich ergeben, daſs der Begriff Saponin nur als Kollektivbegriff noch aufrecht erhalten bleibt u. durch die Worte Quillaja-Sapotoxin, Quillajasäure etc. zu ersetzen ist. Saponine enthalten Reihen von Körpern, welche nach mehreren allgemeinen Formeln zusammengesetzt sind. Einer Formel: $C_nH_{2n-8}O_{10}$ gehören drei Saponine an, von denen das bekannteste das Saponin von ED. STÜTZ ist. Dieses hat die Zus. $C_{19}H_{30}O_{10}$ (vermutlich $C_{17}H_{19}(CH_3)_2(OH_5)O_5$). Das unterste Glied dieser Reihe, $C_{17}H_{26}O_{10}$, ist isomer mit dem kryst. Syringin, das nach G. KÖRNER als Oxymethylconiferinhydrat aufgefaſst werden muſs. Syringin, ebenfalls ein Glykosid wie die Körper der Reihe $C_{17}H_{26}O_{10}$, liefert mit konz. H_2SO_4 auch eine charakteristische Farbreaktion. — Für jedes Glied der Saponinreihe wurden mehrere Körper gewonnen, welche betreffs der Zus. u. betreffs der chemischen Rkk. übereinstimmten, bei pharmakologischer Prüfung aber sehr groſse Verschiedenheiten in der Intensität der Giftigkeit aufwiesen. Das Agrostemmasapotoxin zeigt selbst qualitativ ein von den übrigen Saponinen verschiedenes physiologisches Verhalten, indem es vom subkutanen Gewebe u. vom Magendarmkanale aus resorbiert werden kann. Die Kornrade wird durch den Nachweis der Resorbierbarkeit ihres Sapotoxins ein gefährliches Gift. — Um die Samen der Kornrade dennoch als Nahrungsmittel verwertbar zu machen, schlägt Vf. vor, dieselben durch geeignetes Schroten von der Schale u. dem Embryo, den alleinigen Trägern des Giftes, zu befreien. (Arb. d. pharmakol. Inst. Dorpat; PCH. **30**. 335.) HEFELMANN.

S. Joulin, *Helixin, das Glykosid des Epheus.* Das 1880 von VERNET in den Blättern u. Stengeln von Hedera helix nachgewiesene Glykosid Helixin stellt Vf. dar, indem er die geschnittene Droge mit W. auskocht, den filtrierten Auszug mit Pb-Acetat behandelt, Pb durch H_2S entfernt u. nun zur Extraktkonsistenz eindampft. Das mit A. behandelte Extrakt hinterläſst beim Verdampfen das Helixin als sirupartige, rotbraune M. von zusammenziehendem, leicht bitterem Geschmacke. Es ist unl. in Ä., Chlf. u. Bzn.,.l. in A. u. W., reduziert FEHLING'sche Lsg. erst nach dem Invertieren. Wss. Helixinlsgg. schäumen wie Saponin. Mit konz. H_2SO_4, HNO_3, NH_3, Pyridin, KOH, $K_2Cr_2O_7$ u. H_2SO_4 etc. liefert Helixin verschiedene Farbrkk., resp. gefärbte Ndd. — (Der Ref. d. ChZ. weist auf die eingehende Arbeit von BLOCK (**89**. I. 22) über diesen Gegenstand hin.) (Un. **32**. 178; ChZ. **15**. Rep. 168.) HEFELMANN.

O. Hesse, *Eine Studie über Cocablätter und ihre Alkaloide.* Der Vf. giebt eine Zusammenstellung seiner Unterss. über das Cocaïn und die verwandten Körper (vgl. **89**. I. 540. 721. 797; **89**. II. 751). Beschrieben wird das Vorkommen der Pflanze, die Beschaffenheit der Blätter u. des Extraktes, ferner Eigenschaften u. Zus. des Cocaïns, seines Golddoppelsalzes, des Benzoylecgonins, des Ecgonins und dessen Platindoppelsalz. Dem Cocamin, LIEBERMANN's Isatropylcocaïn zum Teil, wird die Formel $C_{38}H_{46}N_2O_8 + H_2O$, F. 90—95°, zugeschrieben, das salzsaure Salz hat die Formel $C_{38}H_{46}N_2O_8.2HCl + 2H_2O$ und ist amorph. Bei der Zers. des Cocamins durch alkoh. Barytlsg. entsteht Ecgonin u. Cocaïnsäure, LIEBERMANN's Isatropasäure, $C_{18}H_{16}O_4$, F. 266—267°, deren NH_4-, Cu-, Pb-, Ag-, Chinin-, Hydrochinin-, Cinchonidin-, Hydrocinchonidin- und Conchininsalze, sowie deren Dimethylester, $C_{18}H_{14}O_4(CH_3)_2$, F. 173°, beschrieben werden. *Ecgonylcocaïnsäure* entsteht bei Erhitzung von Cocamin

oder dessen salzsaurem Salz auf 124°, bez. 120°; sie hat die Formel $C_{27}H_{29}NO_6$, und bei ihrer Erhitzung mit HCl entstehen Cocaïnsäure und Ecgonin. Die von LIEBERMANN als Isatropylcocaïn oder Truxillin beschriebene Base u. das Cocaidin sind Gemische. Von den Zersetzungsprodukten des erstgenannten Körpers werden beschrieben *Homococaïnsäure*, $C_{19}H_{18}O_4$, F. 150°, u. deren Cu- u. Ag-Salz, *Isococaïnsäure*, LIEBERMANN's δ-Isatropasäure oder β-Truxillsäure, $C_{18}H_{16}O_4$, F. 200—201°, nebst den NH_4-, Ba- u. Cu-Salzen, sowie dem Methylester, F. 76°, u. *Homoisococaïnsäure*, $C_{19}H_{18}O_4$, F. 162°, und deren Kupfersalz. *Cocaïdin* nennt der Vf. eine aus den Mutterlaugen des salzsauren Cocaïns erhaltene amorphe Substanz, welche im Gegensatz zum Cocaïn ll. in einem Gemisch von Chlf. u. Ä. ist. Es folgen Angaben über die Darst. von *Hygrin*, dem der Vf. die Formel $C_{12}H_{15}N$ zuschreibt; der Vf. glaubt, dafs es keine in den Cocablättern enthaltene Substanz sei, sondern durch die Verwendung unreiner Extraktionsmittel in die Produkte in wechselnden Mengen gelangt sei.

Zum Schlufs werden für das Cocaïn u. seine Derivate Strukturformeln erörtert. (PTr. [3.] **1093**. 1109—17 u. **1094**. 1129—35.) BODLÄNDER.

A. Ladenburg, *Über Tropine. Tropinplatin*, monosymmetrisch (nach L. MILCH), 1,1425 : 1 : 1,4648, β = 151° 13′; *Tropingold*, F. 202°, asymmetrisch (nach JANDER) 0,69672 : 1 : 0,49669, α 112° 28′, β 107° 34′, γ 73° 18′, A 108° 52½′, B 102° 32′, C 78° 44½′; *Tropinquecksilberchlorid*, $C_8H_{15}NO.HCl.6HgCl_2$, F. 246°. Gegen die LIEBERMANN'sche Tropinformel (**91**. I. 669) wendet Vf. ein, dafs L. mit seiner Annahme, dafs die zwei Carboxyle der Tropinsäure aus der Seitenkette des Tropins entstehen, und die Tropinsäure ein direkter Abkömmling des Piperidins sei, mit den bei der Oxydation anderer Piperidinderivate gefundenen Thatsachen in Widerspruch stehe, u. dafs der positive Beweis — Abspaltung von Piperidin aus der Tropinsäure — fehlgeschlagen sei. Nach LIEBERMANN's Formel, $C_5H_8(C_2H_4)NH$, mufste ferner aus Norhydrotropidin ein Äthylenpyridin entstehen, während im Einklange mit des Vfs. Formel: $C_5H_7(C_2H_5)NH$, glatt α-Äthylpyridin entsteht. (B. **24**. 1628—33. 8/6. [13/5.].) WAGNER.

A. Ladenburg u. **G. Adam**, *Über ein neues Alkaloid aus Conium maculatum, seine Konstitution und Versuche zu seiner Synthese.* Die Verb. *Pseudoconhydrin*, $C_8H_{17}NO$, ist von E. MERCK in Darmstadt isoliert, Nadeln durch Sublimation, F. 100—102°, K. 229—231°, $[\alpha]_D$ 4,30° (+?), $C_8H_{17}NO.HCl$, sll. in A. u. W., l. in Ä., $C_8H_{17}NO.HBr$, Tafeln. Die Verb. ist als Alkin zu betrachten, der direkte Nachweis der Hydroxylgruppe ist allerdings nicht geglückt. Da sich erwarten liefs, dafs es eine dem Conhydrin ähnliche Konstitution habe, für dieses aber von L. eine der Formeln $C_5H_9(CHOH.CH_2.CH_3)NH$ oder $C_5H_9(CH_2.CH_2.CH_2OH)NH$ angenommen wird, wurde die Darst. der zweiten dieser Verbb. ausgeführt. Sie, das α-Lupetidylalkin, $C_5H_9(CH_2.CH_2.CH_2OH)NH$, F. unter 0°, K. 232—234°, dem Pseudoconhydrin ähnlich, aber deutlich verschieden, entsteht durch Reduktion von *Lutidylalkin*, $C_5H_4(CH_2.CH_2.CH_2OH)NH$, fl., K_{17}. 128—131°, ll. in A. u. W., wl. in Ä., $(C_8H_{11}NO)_2H_2PtCl$, ll., F. 142°, $C_8H_{11}NO.HAuCl_4$, F. 71°, dieses aus α-Äthylpyridin u. Formaldehyd. Das Lupetidylalkin ist also weder mit Conhydrin, noch Pseudoconhydrin identisch. (B. **24**. 1671—76. 8/6. [23/5.] Breslau. Univ.-Lab.) WAGNER.

J. van de Moer, *Untersuchung über das Cytisin und über seine Identität mit Ulexin.* (RPB. **10**. 47—56. — P. C. PLUGGE C. **91**. I. 454.) ARENDT.

Thomas B. Osborne, *Die Proteïde oder Albuminoide des Hafers.* Bei Unters. des *Hafers* hatte KREUSLER darin zwei Proteïnsubstanzen aufgefunden, das Hafer-Gliadin, welches in verd. A., u. das Haferlegumin, welches in sehr verd. Alkali l. ist. Der Vf. extrahierte zerkleinerten Hafer direkt mit A. von D. 0,915 u. erhielt daraus verschiedene koagulierte Präparate, die bei der Analyse Zahlen gaben, die miteinander

und mit den bei der Analyse eines l. gebliebenen Präparates erhaltenen gut übereinstimmten. Dieses enthält:

C	H	N	S	O
53,06	6,94	16,38	2,26	21,36

Dieser Körper ist ein leichtes, gelbliches Pulver; er wird, mit absolutem A. behandelt, leicht unl., u. nachdem er einige Male gelöst u. wieder gefällt worden ist, l. er sich sehr langsam u. nur in einer grofsen Menge h. A. von D. 0,9 g. Mit abs. A. der feuchten Luft ausgesetzt, bleibt er unverändert.

Anders verhalten sich die Körper, die durch Extraktion mit verd. A. aus Hafer erhalten wurden, der vorher mit W. oder mit Kochsalzlsgg. behandelt worden war. Diese Präparate hatten folgende Zus.:

Bei vorheriger Behandlung mit	C	H	N	S	O
W.	53,64	6,88	15,70	1,75	22,03
10%-iger NaCl-Lsg.	53,97	7,14	15,71	1,80	21,38
10%-iger NaCl-Lsg.	53,55	6,80	15,61	24,04	
W. u. darauf mit 10%-iger NaCl-Lsg.	53,63	7,16	15,83	1,74	21,64
Durchschnitt	53,70	7,00	15,71	1,76	21,83

Diese Präparate haben untereinander nahezu die gleiche Zus., die sich aber nicht unwesentlich von der des direkt mit verd. A. extrahierten Körpers unterscheidet. Noch stärker unterscheiden sie sich von demselben durch die Eigenschaften. Sie werden auch nach langer Erhitzung mit sehr verd. A. nicht unl., sie sind ll. selbst in k. A. von D. 0,9 und ziehen, mit abs. A. befeuchtet, an der Luft sofort W. an, wobei sie dickflüssig und klebrig werden. Sowohl der direkt, als der nach voriger Extraktion mit W. oder Salzlösung erhaltene Körper ist l. in verdünnten Säuren u. Alkalien, aus welchen Lsgg. sie bei der Neutralisation ausfallen, ohne die Löslichkeit in verd. A. einzubüfsen. Der Umstand, dafs sie in W. u. in abs. A. unl., in verd. A. aber l. sind, wird dadurch erklärt, dafs sie Hydrate mit W. bilden, die in W. unl., in verd. A. l., in konz. A. aber nicht existenzfähig sind, weil sie durch denselben entwässert werden. (Wird fortgesetzt.) (AmCh. **13**. 327—47.) BODLÄNDER.

F. Anderlini, *Derivate des Cantharidins.* Die letzte, über das Cantharidin erschienene Arbeit verdankt man B. HOMOLKA (B. **19**. 1082), welcher das Oxim des Cantharidins u. der isomeren Cantharsäure u. ein Kondensationsprod. des letzteren mit Dimethylanilin darstellte. Wie sich hiernach voraussehen liefs, reagiert auch das Phenylhydrazin mit Cantharidin, wenn man beide Verbb. in essigs. Lsg. auf 135—140° erwärmt. Bei dieser Temperatur l. sich das Cantharidin u. nach einiger Zeit fängt eine feste Substanz an sich abzuscheiden. Die Rk. ist in ca. 2 Stunden vollendet. Man l. die feste krystallinische M. in warmem A. u. erhält beim Abkühlen kleine Krystalle des *Hydrazons des Cantharidins*, welche durch Umkrystallisieren aus A. gereinigt werden u. dann konstant bei 237—238° schm. Die Verb. ist unl. in W., wl. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, ll. in Aceton, aus welchem sie durch langsame Verdampfung in grofsen, mefsbaren Krystallen des trimetrischen Systemes erhalten wird. Über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet, ist die Zus. $C_{10}H_{11}O_3(HN.NHC_6H_5)$. Durch *Einw. von alkoh. Ammoniak* auf Cantharidin erhält man eine Verb., welche ein Imid des Cantharidins von der Zus. $C_{10}H_{12}O_3NH$ darstellt. Die Verb. bildet monokline, bei 200—201° schm. Krystalle, die sich in k. W. l. u. auch in A. ll. sind. Die Imidnatur wird bewiesen durch die Widerstandsfähigkeit gegen starke Basen, mit welchen man lange kochen kann, ohne dafs Veränderung eintritt. Alkoholjodide geben mit dem Imid bei Ggw. von alkal. Carbonaten monosubstituierte Prodd., welche identisch sind mit den Verbb., welche man bei Einw. von primären Aminen auf Cantharidin unter denselben Umständen wie

beim Ammoniak erhält. Die Substitutionsprodd. der einwertigen Alkohole sind zwar schwache Basen, indessen gelingt es nicht, mit Säuren bestimmte Verbb. zu erhalten. Die charakteristischen physiologischen Eigenschaften des Cantharidins scheinen in dem Imid u. dessen Alkylderivaten verschwunden zu sein.

Cantharidinmethylimid. Man stellt die Verb. durch Erwärmung von Methylamin mit Cantharidin in methylalkoh. Lsg. auf 140—150° dar. Der beim Verdampfen des Röhreninhaltes bleibende weiſse Rückstand wird durch Umkrystallisieren aus W. u. verd. A. gereinigt. Das Prod. schm. bei 125° u. bildet schöne Krystalle, die sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln l. u. sich ohne Zers. verflüchtigen. Zus. $C_{10}H_{12}O_3NCH_3$. Dieselbe Verb. entsteht auch, wenn man Cantharidinimid mit der berechneten Menge Na-Carbonat, etwas überschüssigem Jodmethyl u. 10 Tln. Methylalkohol auf 100° erhitzt. Das Cantharidinmethylimid krystallisiert im trimetrischen Systeme. In derselben Weise wurde das *Cantharidinäthylimid*, $C_{10}H_{12}O_3.NC_2H_5$, dargestellt. Dasselbe bildet groſse, glänzende Krystalle des trimetrischen Systemes, welche bei 105° schm. *Cantharidinamylimid*, $C_{10}H_{12}O_3.NC_5H_{11}$, schm. bei 46°. *Cantharidinallylimid*, $C_{10}H_{12}O_3.NC_3H_5$, aus Allylamin u. Cantharidin nach derselben Vorschrift dargestellt, bildet monokline Krystalle, welche bei 86° schm.

Aromatische Monamine reagieren mit Cantharidin in derselben Weise, wie die fetten Monamine. *Cantharidinphenylimid*, $C_{10}H_{12}O_3.NC_6H_5$, wurde erhalten durch Erhitzen von Cantharidin mit Anilin u. Bzl. auf 210—220°. Dasselbe schm. bei 129° u. krystallisiert monoklin. *Cantharidinnaphtylimid*, $C_{10}H_{12}O_3.NC_{10}H_7$. Zur Darst. wurde α-Naphtylamin in molekularen Verhältnissen mit Cantharidin u. dem 6—7 fachen Gewichte A. am Rückfluſskühler erhitzt. Das Prod. bildet, mehrfach aus A. umkrystallisiert, farblose, monokline Krystalle, welche bei 230—232° schm. Schneller noch erreicht man den Zweck, wenn man die genannten Substanzen im geschlossenen Rohre 6—7 Stdn. auf 150—160° erhitzt.

Cantharidinacetylimid, $C_{10}H_{12}O_3.NC_2H_3O$. Erhitzt man Chloracetyl mit Cantharidinimid im geschlossenen Rohre auf 250°, so entsteht ein braunes Prod., welches nur zum Teil fest wird. Dieser Teil besteht indessen nur aus unverändertem Imid. Dasselbe Imid reagiert auch mit Essigsäureanhydrid bei 200°, wobei man bei 120° schm. Krystalle von der oben gegebenen Zus. erhält. Die Verb. ist indes wenig beständig u. zerfällt schon bei minutenlangem Kochen mit W. in Cantharidinimid u. Essigsäure. Eine ähnliche Zers. erfolgt auch langsam mit A. (Gz. **19**. 454—70. 15/5. [März.] Padua. Chem. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Hoffa, *Weitere Beiträge zur Kenntnis der Fäulnisbakterien. Über einige Stoffwechselprodukte des Bacillus fluorescens liquefaciens.* Die fluoreszierenden Bacillen wurden in Bouillon gezüchtet u. nach der Methode BRIEGER u. FRÄNKEL (**90**. I. 807) auf die Bildung etwaiger Toxalbumine hin untersucht. Da die Bakterien nicht pathogen sind, so wurden solche nicht gefunden; aber andere interessante Stoffwechselprodukte konnten konstatiert werden. Im Destillat der Bouillon fand sich reichlich NH_3, in letzterer selbst Kreatinin. Wird die Kulturfl. mit der zehnfachen Menge absol. A. versetzt, und der Nd. (nach der BRIEGER'schen Methode für die Ptomaindarstellung) in verd. A. gel. u. mit alkohol. $HgCl_2$-Lsg. ausgefällt, das Hg aus dem hierbei sich bildenden Nd. durch H_2S entfernt, aus dem Filtrat mit A. wieder ausgefällt und so mehrmals das Auflösen und Fällen wiederholt, so resultiert schlieſslich ein weiſslich graues Pulver, dessen wss. Lsg. violette Biuretreaktion giebt, welches S-haltig und den Eiweiſskörpern zuzurechnen ist. Alkalien der wss. Lsg. zugesetzt, rufen grüne Fluoreszenz hervor, wie dieselbe in Reinkulturen des Bacillus

sich auch zeigt. Die Gegenwart von NH_3 in diesen ist der Grund, weshalb die Fluoreszenz auch bei den Reinkulturen auftritt. Alte Kulturen, aus denen das NH_3 bereits entwichen ist, sind fast farblos; setzt man ihnen aber NH_3 hinzu, so tritt die Fluoreszenz von neuem auf.

Vf. demonstriert noch zwei andere ungiftige Eiweifskörper, die er aus einem jauchigen Pleura-Empyem nach der BRIEGER-FRÄNKEL'schen Methode gewonnen hat. Der eine derselben ist in reinem W., der andere nur in alkalisiertem W. l.; beide geben die violette Biuretreaktion. (Sitzungs-Ber. Physik. Med. Ges. Würzburg. 1891. [14/3.*].) PROSKAUER.

Arnold Fromme, *Über die Beziehung des metallischen Eisens zu den Bakterien und über den Wert des Eisens zur Wasserreinigung.* Unter Bezugnahme auf das ANDERSON'sche Wasserreinigungsverfahren mittels Eisen (**87.** 1152) hat Vf. zunächst über die Einw. von Eisen auf das Wachstum u. die Lebensthätigkeit der Bakterien Verss. angestellt. Wird Leitungswasser mit Eisenfeilspänen in Berührung stehen gelassen, so findet sowohl bei Zimmertemperatur, noch reichlicher aber bei Bruttemperatur eine Vermehrung der Keime, gegenüber dem W. ohne Eisen, statt, welche nach Vf. durch eine Art Regulierung des Sauerstoffgehaltes der Fl. erklärt werden könnte, denn das Eisen absorbiert, bez. verbindet sich mit Sauerstoff, wodurch nur die Anaeroben die Bedingungen zu ihrer Vermehrung vorfinden. (Anm. Sollte diese Erscheinung nicht auf die grofse Oberfläche, welche die Eisenfeilspäne den Bakterien bieten, zurückzuführen sein? vgl. BRÖDTLER, **89.** I. 798.) Eisensalze der organ. Säuren der Gelatine zugesetzt, schaden dem Wachstum der Bakterien nicht. Eine solche Eisengelatine (mit 3°/₀ Eisentartrat oder Saccharat) könnte sogar möglicher Weise zu bakteriologisch-diagnostischen Zwecken verwendet werden; so macht sich darauf z. B. jede durch Bakterien verursachte H_2S-Entwickelung bemerkbar. Besonders die Keime des malignen Ödems und des Typhus färben die Eisengelatine im Umkreis der Kolonieen schwarz, wenn man diese Gelatineschicht mit einer zweiten überdeckt. Gelangen aber Bakterien, welche in den günstigsten Nährmedien sich befinden, in unmittelbare Einw. des metallischen, sich oxydierenden Eisens, so werden die Keime entwickelungsunfähig. Das Eisen scheint auch den Fäulnisprozefs hintanzuhalten. Eine zufriedenstellende Wasserreinigung von Mikroorganismen erzielt man durch Schütteln des Wassers mit Eisenhammerschlag u. nachherige Filtration besonders dann, wenn die Behandlung des filtrierten Wasser mit Eisen wiederholt wird. (Diss. Marburg. 1891. Hygien. Inst.) PROSKAUER.

S. Kitasato, *Experimentelle Untersuchungen über das Tetanusgift.* Alle bis jetzt auf chem. Wege aus Tetanuskulturen isolierten Gifte rufen nicht die typischen Erscheinungen des Tetanus hervor, wie dies an den Kulturen selbst zu beobachten ist. Um chem. Produkte irgend eines pathogenen Mikroorganismus zu studieren, mufs man bakteriologisch letzteren zunächst genau studieren und vor allen Dingen feststellen, ob das keimfrei gemachte Bakterienprod. genau dieselben typischen Krankheitserscheinungen bei den Versuchstieren hervorbringt, wie die Kultur selbst, u. bis zu welcher minimalen Dosis es noch wirksam ist, ferner wie es sich gegenüber physikalischen u. chemischen Einflüssen verhält; denn ohne diese bakteriologischen Vorverss. wird man auch chem. nichts erreichen können.

Um die Kulturfl. von den Bakterien zu befreien, ohne chem. Veränderungen zu vollbringen, filtriert man dieselbe. Vf. benutzt hierzu eine dem CHAMBERLAND'schen Thonfilter ähnliche Vorrichtung; dieselbe besteht aus einem Kugelrohr, welches an einer engen dichten Thonkerze mittels Kautschukrohr angebracht ist. Das Ganze wird durch einen Kautschukstopfen auf einer Saugflasche befestigt u. sterilisiert. Die mittels dieses Filterapparates erhaltenen Filtrate sind stets darauf zu prüfen, ob sie keimfrei sind. Bringt man einer Maus 0,1—0,5 ccm der so keimfrei gemachten Tetanusfl. bei, so treten die typischen Erscheinungen auf. Es handelt sich also hier

nicht um eine Infektion, sondern um eine Intoxikation. Die Tetanusbacillen produzieren eine spezifisch toxisch wirkende Substanz. Die Wirksamkeit der Filtrate ist keine gleichmäfsige; um stark wirkende Fll. zu erhalten, darf die Nährbouillon weder sauer, noch stark alkal. sein, sondern entweder neutral oder ganz schwach alkal. u. mufs dann im frisch bereiteten Zustande geimpft werden, da in alter Bouillon Tetanusbacillen nur langsam wachsen. Gewöhnlich genügten 0,000 01 ccm Filtrat, um eine Maus durch Tetanus zu töten; diese Flüssigkeitsmenge enthält 0,000 23 mg festen Rückstand. Pro Kilogramm Körpergewicht eines lebenden Tieres ist hiernach die tödliche Dosis 0,0153 mg. Da von dieser Menge noch nicht die Asche u. dgl. abgerechnet ist, so stellt sich die eigentliche Dosis letalis noch niedriger. Gegen Hitze ist das Tetanusgift sehr empfindlich; es wird bei 65° C. u. darüber schon in wenigen Minuten (5 Min. u. noch kürzer) total zerstört; 60° C. kann es noch 15 Minuten lang vertragen; 20 Minuten langes Erhitzen bei dieser Temperatur zerstört das Gift; $1^1/_4$ Stde. bei 55° erwärmt, behält es seine Wirksamkeit, aber bei $1^1/_2$ Stde. geht sie verloren. Trocknet man Tetanusfiltrat im Exsikkator über H_2SO_4 ein, ebenso bei Zimmertemperatur an der Luft, so ist der Rückstand wirksam, wenn auch etwas schwächer, als das Filtrat selbst, dagegen wird die giftige Substanz beim Eintrocknen im Brütschrank zerstört. Zerstreutes Tageslicht zersetzt den giftigen Körper langsam; mitunter ist diese Wirkung erst nach 9—10 Wochen beendet, im Dunkeln u. kalt aufbewahrt, findet eine Abnahme der Giftigkeit nicht statt. Direktes Sonnenlicht vernichtet die Giftigkeit nach 15—18 Stdn. Verdünnen des Tetanusgiftes mit W. oder Bouillon haben keinen Einflufs, dagegen ist es chem. Verbb. gegenüber sehr veränderlich. Sowohl Säuren (insbesondere Mineralsäuren) als auch Alkalien zersetzen es schnell u. in geringen Mengen. HCl z. B. zerstört es bei Zusatz 0,5% in 1 Stde. u. bei 0,365% in 24 Stdn. Propionsäure vermochte bis zu 8% das Tetanusgift nicht zu vernichten; Ammonsulfat, welches als Fällungsmittel für das Tetanusgift empfohlen wurde, konnte das Gift nicht ausscheiden, durch A. wird es zwar teilweise, aber nicht ganz ausgefällt; Ä., Chlf., die gemischten Ester, Jodoform zeigen sich ohne Einwirkung auf das Tetanusgift. Ätzkalk zerstörte letzteres nach 1 Stde. in einer Menge von 0,1%, bez. in 24 Stdn. bei 0,088%. Ein geeignetes Ausscheidungsmittel für das Tetanusgift, ohne dessen Wirkung zu verringern, konnte Vf. nicht finden u. deshalb auch noch nicht angeben, welcher Klasse von Körpern die toxische Substanz zuzuzählen sei. Gewöhnliches Blutserum von Rindern, Pferden, Kälbern, Hammeln, Kaninchen, Ratten oder Meerschweinchen hatte keinen schädigenden Einflufs, denn selbst das 1000-fach mit einem der Serumarten verd. u. 24 Stdn. lang in Berührung gelassene Filtrat tötete eine Maus ebenso gut durch Tetanus, wie vor der Verdünnung. Aus den Immunisierungsversuchen ist anzuführen, dafs das Blut tetanusimmuner Hühner eine andere Tierart nicht refraktär für Tetanus macht; es mufs zwischen dem Blute des gegen Tetanus künstlich immunisierten Kaninchens und des von Hause aus immunen Huhnes irgend ein bisher vorläufig noch unbekannter Unterschied vorhanden sein, der noch weiter zu erforschen ist. Vf. teilt noch einige Fälle von Tetanusinfektion mit, unter anderen eine, welche durch einen Holzsplitter von der Fufsbodendiele bewirkt war. Im Herzblut und Transsudat an Tetanus zu grunde Gegangener lassen sich zwar keine Bacillen, aber das Gift nachweisen. Schliefslich betont Vf., dafs bei Erzielung von Reinkulturen der Tetanusbacillen das Erhitzungsverfahren sehr wesentlich sei. Tetanussporen verlieren bei 80° noch nicht ihre Virulenz. (ZH. **10**. 267—305. 18/5. Berlin. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

L. Viron, *Die Rolle der Schizophyten bei den Umsetzungen, welche sich in den „destillierten Wässern" abspielen.* Die dest. Wässer enthalten eine Anzahl uns noch nicht bekannter Stoffe; die einzelnen Präparate ändern sich sehr schnell, liefern Bodensätze, färben sich bald gelb, bald braun oder auch grün. BIASALETTI hält die Absätze für Algen aus der Klasse Hygrocrocis. Vf. teilt in dieser Abhandlung

seine an Orangenblütenwasser gemachten Erfahrungen mit. Eins dieser Präparate besaß eine ausgesprochen grüne Färbung und gab den Farbstoff nicht an Ä., Chlf., CS_2, PAe. u. dgl. m. ab. Zusatz von Essigsäure gab sofort keine Rk., aber nach einigen Stunden bildete sich ein flockiger Nd., welcher durch Mineralsäuren rot gefärbt wurde. Dieser Farbstoff löste sich in Ä., Chlf. und vegetabilischen Ölen. In CS_2 war er anfangs unl., später konnte man an der Schichtungsfläche eine intensive Rötung wahrnehmen. Alkalien rufen nur eine geringe Reaktion hervor, sie färben die Bodensätze höchstens braun; Fällungsmittel, wie Tannin, Bleisubacetat, verhielten sich verschieden charakteristisch. Wurde das Orangew. destilliert, so färbten sich die zuerst übergehenden Anteile mit HNO_3 rot, im Rückstand hinterblieb eine Substanz, welche sich in Methylalkohol löste u. durch gewisse Säuren braunrot gefärbt wurde; ferner ein Pigment, lösl. in A. unter Braunfärbung, ohne Rk. mit HNO_3, mit ADAM's Reagens blauviolett werdend, u. schließlich noch ein Farbstoff, welcher sich in A. nicht l., in dest. W. mit grüner Farbe l. u. ohne Einfluß auf das ADAM'sche Reagens und auf Säuren ist. Die erst bezeichnete Substanz ist von anderen Analytikern bereits im Orangew. beobachtet worden und muß nach den Verss. des Vfs. Mikroorganismen zugeschrieben werden. Da die Keime dieser Mikroben nicht ganz ohne Einfluß auf den thierischen Organismus sind, so dürfte eine Bereitung der „dest. Wässer" unter Sterilisation der Gefäße u. Präparate, besonders da, wo sie zu hypodermatischen Injektionen dienen sollen, wohl zu empfehlen sein. (JPCh. [5.] **23.** 586—93. 15/6.) PROSKAUER.

P. Siedler, *Über den Keimgehalt von Salzlösungen.* Für die Pharmazie zieht Vf. aus den bakteriologischen Unterss. die praktische Folgerung, daß alle Lsgg. zum subkutanen Gebrauche zu sterilisieren sind, u. daß die übrigen, dem Verderben ausgesetzten Fluida vor der Infektion mit Keimen möglichst durch Abschluß zu schützen, resp. von Zeit zu Zeit zu erneuern sind. Aus einer Reihe von 5%ig. Salzlsgg. (Na_2HPO_4, $NaNO_3$, NaCl, $MgSO_4$, $NaHCO_3$, NH_4Cl) u. dest. W. entnahm Vf. Proben, in Zeiträumen bis zu 37 Tagen nach der Darst., behufs Prüfung nach dem KOCH'schen Plattenverfahren unter Berücksichtigung des Keimgehaltes des verwendeten dest. W. 5%ig. Na_2HPO_4-Lsg. zeigte schon nach 5 Tagen in 1 ccm 438 000 entwickelungsfähige Keime, $NaNO_3$ nach 36 Tagen 72 000, NaCl-Lsg. nach 10 Tagen 113 000, $MgSO_4$-Lsg. nach 4 Tagen 87 500, $NaHCO_3$-Lsg. nach 7 Tagen 280 000, $NaHCO_3$-Lsg. nach 37 Tagen 185 u. dest. W. nach 9 Tagen 267 000. Eine bestimmte Zahlengrenze der Zulässigkeit einer Salzlsg. möchte Vf. nicht aufstellen, eine Salzlsg. jedenfalls aber so lange als zulässig gelten lassen, als sich in ihr eine auf sinnlichem oder chemischem Wege wahrnehmbare Zers. nicht eingestellt hat. (ApZ. **6.** 325—26. Berlin.) HEFELMANN.

Paul Fülles, *Bakteriologische Untersuchung des Bodens in der Umgebung von Freiburg i. B.* Vf. unters. nicht nur den Boden auf seinen Gehalt an entwickelungsfähigen Bakterienkeimen, sondern bestimmte auch die Art der letzteren. Die Bodenentnahme geschah teils mit dem FRÄNKEL'schen Bohrer, zum Teil aus frisch angelegten Ausschachtungen. Ein vorher steril gemachtes Maßgefäßchen von $^1/_2$ ccm Inhalt wurde mit der Probe beschickt, in einem sterilisierten Mörser mit etwas sterilem W. verrieben u. so in 1 l sterilisierten W. gebracht. Die Mischung blieb $^1/_2$ Std. unter häufigem Umschütteln bei 0° stehen. Aus der jedesmal durchschüttelten Aufschwemmung wurde 1 ccm herausgehoben, auf Nährgelatine gebracht und Platten gegossen. Die Resultate sind in Tabellenform niedergelegt. Im ganzen wurden 48 verschiedene Arten von Spaltpilzen isoliert neben einigen Schimmelpilzen und Hefearten. Wie FRÄNKEL u. a. bereits gefunden haben, konnte Vf. ebenfalls konstatieren, daß der Keimgehalt des Bodens nach der Tiefe hin rapide abnimmt, bis bei 2 m Tiefe unter gewöhnlichen Verhältnissen im gewachsenen Boden völlige Keimfreiheit eintritt. Die Erdproben der Wiesen- u. Walderde lieferten das bunteste Gemenge von Bakterien,

weniger reich an Arten waren Weinbergs- u. Ackererde. Die Anzahl verflüssigender Keime war namentlich an der Oberfläche sehr grofs, hier fanden sich auch Mikrokokken vor, welche auch noch in grofser Tiefe, aber vereinzelt anzutreffen waren. Ein sichtlicher unmittelbarer Einflufs der Temperatur, resp. Jahreszeit auf die Quantität der Bodenbakterien war nicht nachzuweisen, dagegen liefsen sich durch andere noch unbekannte Einflüsse bedingte periodische Schwankungen in Quantität und Qualität des Keimgehaltes im Erdboden erkennen. (ZH. **10**. 224—52. 18/6. Freiburg i. B. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Guiseppe Sanarelli, *Die Ursachen der natürlichen Immunität gegen den Milzbrand.* Vf. schildert den gegenwärtigen Stand der Frage über die natürliche Immunität gegen den Milzbrand u. kommt unter Berücksichtigung der METSCHNIKOFF'schen Phagocytenlehre zu folgenden Schlüssen: Die keim- u. leukocytenfreie Froschlymphe schwächt das Milzbrandvirus ab; diese Abschwächung zeigt sich schon nach 3 Tagen an Sporen u. sporifizierten, viel schneller aber an den sporenfreien Bacillen. Der Verlust der Virulenz ist nicht gleichbedeutend mit dem Tode der Sporen und Bacillen, welche mit der Lymphe in Berührung gekommen sind, denn ihre einfache Übertragung auf künstliche Nährböden bedingt die Entwickelung neuer virulenter Milzbrandbacillen. Das durch Froschlymphe abgeschwächte Milzbrandvirus erwirbt die Eigenschaften der Vaccine nicht, macht also Tiere nicht immun. Die Milzbrandsporen keimen in der normalen Froschlymphe bis 27° C. nicht, dagegen bei 37° C.; Erwärmung auf hohe Temperatur entzieht der Lymphe die Eigenschaft, die Keimung der Milzbrandsporen zu verhindern. In diesem Falle keimen die Sporen schon bei Zimmertemperatur aus. Starke Abkühlung übt durchaus keinen Einflufs auf die bakterientötende Eigenschaft der Froschlymphe aus. Die in Lymphe bei 37° C. entwickelten Bacillen haben ihre Virulenz ganz eingebüfst, aber ihre Übertragung auf künstliche Nährböden bringt neue virulente Milzbrandkolonieen hervor. Frösche, welche bei 37° C. gehalten werden, mögen sie geimpft sein oder nicht, sterben nach wenigen Stunden, bleiben aber bei 27° C. am Leben. Die Froschlymphe übt auf Milzbrandbacillen eine deutliche, degenerative Wirkung aus, unabhängig von Leukocyten. Die Zellen seuchenfester Organismen können sich der Parasiten bemächtigen und sie zerstören, auch wenn diese ihre Virulenz u. Lebenskraft behalten. Vf. vermutet, dafs die Substanz, welche der Froschlymphe ihre bakterientötende Kraft verleiht, eine organ. Base sei, unbeständig und fähig, bei hoher Temperatur verändert und unwirksam gemacht zu werden. (CBk. **9**. 467—72. 497—504. 532—39. Siena.) PROSKAUER.

J. Sawtschenko, *Zur Frage über die Immunität gegen Milzbrand.* Vf. kommt zu folgenden Schlufsfolgerungen: Es giebt kaum Immunität gegen Milzbrand; durch allmähliche Gewöhnung der Bakterien, sich in einem für sie neuen Medium zu entwickeln, läfst sich ein Virus erhalten, das ein sonst gegen Milzbrand immunes Tier tötet. In der Genesung der Tiere ist der entscheidende Faktor die Phagocytose. Wenn man von der Chemotaxis ausgeht, so mufs man annehmen, dafs die Bakterien eine genügende Menge der die Phagocyten „chemotaktisch-positiv“ beeinflussende Stoffe produzieren und sich zugleich nicht dermafsen rasch entwickeln, dafs die Phagocyten nicht Zeit haben, sie zu bekämpfen. (CBk. **9**. 473—77. 493—96. 528—32. Kiew.) PROSKAUER.

Odo Bujwid, *Die Darstellungsmethode des Tuberkulins.* Der Vf. hat — wie er angiebt — noch vor Erscheinen der zweiten Publikation von KOCH (**91**. I. 462) — das Tuberkulin darzustellen versucht und zu diesem Zwecke Tuberkelbacillen in Glycerinbouillon bei 38°C. drei Wochen lang gezüchtet. Die Kulturfl. wurde dreimal sterilisiert, indem sie im Dampf alle 6 Stdn. 10 Min. lang erhitzt wurde. Nachher fand Filtration mittels des CHAMBERLAND-Filters statt und Eindickung im Wasser-

bade unter vermindertem Drucke (20 mm) bei 30—34° C. Der hierbei sich bildende Nd. wurde filtriert. Die so erhaltene Fl. war etwas heller wie die von KOCH beschriebene u. etwas schwächer wirkend. Vf. hält den wirksamen Bestandteil nicht für ein Toxalbumin, sondern eher für Ptomain, bezw. ein Mittelding zwischen Ptomain u. Enzym. (Gazeta lekarska 1891. Nr. 4; CBk. **9**. 579—80. Warschau.) PROSK.

M. W. Beyerinck, *Die Kapillarhebermikroskopier-Tropfenflasche.* Um von einer Bakterienkultur in einem Kölbchen ohne Vermischung u. von jedem beliebigen Niveau Material für Mikroskopie u. Aussaat entnehmen zu können, um ferner auch für die Herstellung mikroskopischer Objekte Tropfen zu erlangen, hat Vf. obige Flasche konstruiert. Dieselbe stellt eine Spritzflasche vor, deren längeres Schenkelrohr in eine Kapillarröhre ausläuft, so daſs der mit der Fl. angefüllte Heber, selbst in relativ schiefer Lage, die Fl. an der feinen Öffnung zurückhält. Berührt man die Öffnung aber mit irgend einem Gegenstande, z. B. mit einem Objektträger, so flieſst ein Tropfen aus, dessen Gröſse man willkürlich regeln kann. (CBk. **9**. 589—90. Mai. [April.] Delft.) PROSKAUER.

M. Ogata, *Über die bakterienfeindliche Substanz des Blutes.* Vf. hat früher über den Einfluſs einiger Tierblutarten auf Milzbrandbacillen u. Mäuseseptikämiebacillen berichtet (**91**. I. 330); in der vorliegenden Abhandlung teilt er seine Verss. zur Isolierung der wirksamen Substanz mit u. schlieſst aus seinen Verss., daſs der immunisierende Körper auf ein im Blute immuner Tiere enthaltenes Ferment zurückzuführen ist. Da dasselbe auch die Eigenschaft hat, Cholera- u. Typhusbacillen in ihrer Entwickelung zu stören, so scheint es, daſs die von FODOR gefundene (**90**. II. 519), von NUTALL, BUCHNER, VOIT u. a. genauer studierte desinfizierende Wirkung des Blutes auf demselben Stoffe beruht. Die Substanz ist in W. u. Glycerin ll., dagegen unl. in A. u. Ä. Durch Zusatz von letzteren beiden wird sie nicht zerstört. Die Wirksamkeit wird durch schwache Alkalien nicht, wohl aber durch wenig Carbolsäure u. HCl ganz aufgehoben, sie ist unwirksam bei Ggw. von Verdauungssäften, sowie beim Erwärmen auf 45° C. Sie hat sowohl immunisierende, wie auch desinfizierende Eigenschaften u. behält durch den Glycerinzusatz ihre Wirksamkeit lange Zeit ohne merkbare Veränderung, ist ferner nicht im stande, Fibrin in Pepton oder Stärke in Zucker zu verwandeln.

Zur Herstellung der Substanz fügt man einem Teile Blut oder Blutserum 10 bis 15 Tle. eines Gemisches von A. u. Ä. (1 : 1) zu, läſst zwei Tage stehen, filtriert u. trocknet den Nd. an der Luft. Die trockne M. wird pulverisiert u. mit w. W. oder mit 50%ig. wss. Glycerinlsg. extrahiert, durch Leinwand koliert u. dann durch Saugen filtriert. Zu dem Filtrate wird wieder die zehnfache Menge A.-Ä.-Gemisch zugesetzt, der Nd. getrocknet, in $^1/_4$ Tl. W. gel., filtriert, $^1/_4$ der ursprünglichen Blutmenge mit Glycerin oder in $^1/_2$ Tl. 50%ig. Glycerinlsg. gel. u. filtriert. Das letztere Extrakt ist ebenso wirksam, wie das frühere aus Hundeblutserum u. Hühnerblut dargestellte. (CBk. **9**. 597—602. Mai. [15/3.] Tokio.) PROSKAUER.

Lortet u. **Despeignes,** *Untersuchungen über die pathogenen Bakterien in den Lyoner Trinkwässern.* Das Rhonewasser, mit welchem die Wasserleitung von Lyon gespeist wird, wird vor dem Gebrauche durch „aufsteigende" Filtration gereinigt. Nach den Unterss. von ARLOING u. CHAUVEAU enthält das Rhonewasser vor der Filtration mindestens 51 000 Keime im Liter, das der Wasserleitung dagegen nur 700. Vff. haben die Keime mit CHAMBERLAND'schen Kaolinfiltern zurückgehalten u. den sich dabei ansammelnden Schlamm, in sterilisiertem W. verteilt, Tieren unter die Haut gespritzt; 1 g dieser Mischung wurde auf 100 g der Versuchstiere benutzt, welche alle zu Grunde gingen; das Blut dieser wirkte auf andere Tiere septisch. Vom Magen aus wirkte der Filterschlamm nicht pathogen. Auch die am Boden der Filtergallerien angesammelten Bakterienmassen waren für Tiere pathogen. Auf Grund

ihrer Beobachtung werfen die Vff. die Frage auf, ob nicht die in Zürich, Berlin u. a. O. eingeführte absteigende Filtration, bei der die obersten Schichten des filtrierenden Sandes von Zeit zu Zeit abgehoben u. gereinigt werden können, der aufsteigenden Filtration, bei welcher die Filterschicht in ihrer ganzen Dicke infiziert wird, vorzuziehen sei. Diese in der Filterschicht sich ansiedelnden Bakterien erscheinen den Vff. besonders gefährlich zu Zeiten, wo die Filtration aus irgend einem Grunde beschleunigt werden muſs und dann das W. durch den mitgerissenen Kies trübe u., wie die Erfahrung zeigt, auch bakterienreicher wird. Die bei der Selbstreinigung von Oberflächenwasser infolge von Sedimentierung zu Boden gesunkenen Bakterien gehen nicht zu Grunde, sondern bewahren, wie dies Vff. an Schlamm aus dem Genfer See konstatieren konnten, ihre Pathogenität. Diese Thatsache, daſs der Boden des Genfer Sees, mehrere Kilometer vom Ufer entfernt, in 40—50 m Tiefe pathogene Bakterien enthält, scheint den Vff. die Beobachtung zu erklären, daſs Trockenlegung von Seeufern so häufig Krankheiten, namentlich Malaria, nach sich zieht. (RH. **12**. Nr. 5; CBk. **9**. 607—8. Mai.) PROSKAUER.

A. Podbielsky, *Untersuchung der Mikroben der Mundhöhle von Erwachsenen und Kindern im gesunden Zustande.* Bei Kindern bis zu $1^1/_2$ Jahren ist die Menge u. Formenmannigfaltigkeit der Mikroben geringer, als im späteren Alter. Spirochaeten sind bei noch zahnlosen Kindern selten, Tuberkelbacillen fehlen in der Mundhöhle gesunder Personen. Einige der isolierten Mikrokokken, ferner Staphylococcus pyog. albus u. aureus, Sarcina lutea, einige Bacillen, darunter luteus, radiciformis, subtilis, subtili similis u. butyricus, welche in der Mundhöhle anzutreffen sind, besitzen peptonisierende Wirk. Die Mikroben gelangen in die Mundhöhle aus verschiedenen Medien: 1. aus der Luft: z. B. Bac. subtilis, Sarcina lutea; 2. aus dem W.: der Bac. fluorescens u. Cladothrix dichotoma; 3. aus der Nahrung: die weiſse Hefe u. Proteus Zenkeri. Spirochaete plic. kann im tierischen Gewebe bis zu zehn Tagen leben, wobei sie sich in den ersten fünf Tagen ziemlich energisch vermehrt. (Diss. Kasan 1890; CBk. **9**. 617—22. Mai.) PROSKAUER.

P. Kaufmann, *Über eine neue Anwendung des Safranins.* Die nahe chemische Verwandtschaft des Safranins zu den Rosanilinen u. die Beobachtung, daſs bei Behandlung wss. Safraninlsg. mit Jodjodkaliumlsg. ebenso wie bei den p-Rosanilinen eine Schwebelfällung eintritt, veranlaſsten den Vf., Verss. mit diesem Farbstoffe an Bakterien nach der WEIGERT'schen Fibrinfärbungsmethode vorzunehmen. Es gelang in der That, sowohl nach GRAM färbbare Bakterien, als auch Zellkerne zu färben. Die Bakterien nehmen einen braunroten bis braunen, die Kerne einen roten Ton an. Die einfache Safraninfärbung sollte aber nur behufs schneller Orientierung angewandt werden, sonst aber ist dieselbe mit der Gentianaviolettfärbung zu kombinieren, die Kerne erscheinen dann rot, Fibrin u. Bakterien blau. Die Farbmischung hatte folgende Zus.:

Safranin 0	1,25 g	resp. 25 ccm wss. Safraninlsg. (5%)
Gentianaviolett	0,25 „	„ 5 „ „ Gentianaviolett (5%).
Aq. dest.	30,00 „	
Anilinöl	0,5 „	
Alkohol. abs. (oder 98%)	2,0 „	

Leider ist die Mischung nicht lange haltbar. Man behandelt den Schnitt auf dem Objektträger 1—2 Min. mit (5%) Safraninlsg., trocknet, färbt 10—15 Sekunden mit der WEIGERT'schen Fibrinfarbe u. verfährt dann in üblicher Weise weiter. (CBk. **9**. 717—18. 6/6. [11/5.] Neapel.) PROSKAUER.

Analytische Chemie.

Eugen Dieterich, *Reagenspapiere zum Nachweise von Metallen.* Vf. hat Ferrocyankalium-, Ferricyankalium-, Rhodankalium-, K_2CrO_4-, KJ- u. ZnS-Papier auf ihre Empfindlichkeit geprüft. Zur Herstellung der ersten fünf Papiere diente eine Lsg. von 1 : 250 der Salze, womit Filtrierpapier getränkt, resp. Postpapier bestrichen wurde. Das Schwefelzinkpapier wurde durch Aufstreichen von ZnS-Brei bereitet. Zur Prüfung wurde das betr. Papier 1—2 Sekunden lang in die Salzlsg. eingetaucht, während das Postpapier betupft wurde. Die Empfindlichkeit war folgende:

K_4FeCy_6-Papier	gegen	Fe_2Cl_6	bei	Filtrierpapier	25 000,	Postpapier	1 000
$K_6Fe_2Cy_{12}$	„	$FeSO_4$	„	„	40 000	„	15 000
KCNS	„	Fe_2Cl_6	„	„	5 000	„	5 000
KJ	„	Bleiacetat	„	„	500	„	—
	„	$Bi(NO_3)_3$	„	„	7 000	„	100
	„	$AgNO_3$	„	„	1 000	„	100
K_2CrO_4	„	Bleiacetat	„	„	2 000	„	50
ZnS	„	$CuSO_4$	„	„	15 000	„	15 000
	„	Bleiacetat	„	„	15 000	„	15 000
	„	$Bi(NO_3)_3$	„	„	7 000	„	3 000
	„	$AgNO_3$	„	„	8 000	„	8 000
	„	$HgCl_2$	„	„	1 200	„	1 200

(Hlf. 1890. 18—19. Berlin.) PROSKAUER.

Otto Förster, *Über Indikatoren.* Vf. teilt mit, daſs das von ihm als Indikator empfohlene Lackmoid (**90**. I. 811) von C. A. F. KAHLBAUM, Berlin SO, zu beziehen ist. Als Indikator mit untrüglichem Umschlage benutzt Vf. neuerdings eine Lsg. von 3 g gereinigten Lackmoids u. 5 g Naphtolgrün (Bezugsquelle: LEOPOLD CASELLA & Co., Frankfurt a. M., TROMMSDORFF, Erfurt) in einer Mischung von 700 ccm W. u. 300 ccm A. Naphtolgrün giebt mit Lackmoid keinen Nd. u. erteilt in obiger Mischung neutralen u. alk. Fll. ein viel reineres Blau als Malachitgrün, während saure Fll. dadurch zwiebelrot gefärbt werden. Malachitgrün hat auch den Nachteil, daſs es selbst in vor Licht geschützten Gefäſsen leicht verblaſst und dem Indikator öfter von neuem zugesetzt werden muſs. (ZA. **30**. 304—5.) HEFELM.

Carl Mangold, *Vorrichtung zum Abwägen von Ölen.* Um ein Öl oder überhaupt eine konsistentere Fl. durch die Methode des Zurückwägens einem Becherglase entnehmen zu können, benutzt Vf. die in der Fig. 9 skizzierte Vorrichtung. Dieselbe besteht aus einem kleinen Becherglase, welches durch ein Uhrglas bedeckt wird. Das Uhrglas ist durchbrochen und läſst durch die Öffnung eine kleine Pipette hindurchgehen. Um dieselbe in ihrer Lage festzuhalten, ist oberhalb u. unterhalb des Uhrglases ein ganz schmaler Kautschukstreifen *a* angebracht. Über den oberen Teil der Pipette ist eine Kautschuktute *T* gezogen. Durch einen leichten Druck auf die Tute wird die Pipette gefüllt, dann herausgehoben u. durch einen schwächeren oder stärkeren Druck auf die Tute eine gröſsere oder geringere Menge Fl. herausgepreſst. Bezeichnet man ein bestimmtes Vol. der Pipette mit zwei Strichmarken, so erhält man bei bekannter D. der Fl. dann einfach das Gew. dieses Vol. (ZA. **30**. 303—4. Wien. Labor. f. allg. u. analyt. Chem. d. techn. Hochschule.) HEFELMANN.

L. F. Nilson, *Der Laktokrit im Vergleiche mit einigen anderen Methoden zur Bestimmung des Milchfettes.* Wie in seinem Separator scheidet DE LAVAL in seinem Laktokrit (MZ. 1887. **16**. 509. DRP. 35 810) das Milchfett durch Zentrifugieren aus, nachdem die Milch mit dem gleichen Vol. Eisessigschwefelsäure vers. u. im Wasser-

bade auf 50° erwärmt worden ist. Bei Milch mit weniger als 1,5 % Fett mußste man bei den Laktokritablesungen bekanntlich eine Korrektur anbringen, d. h. 0,05—0,3 % addieren. Dieser Übelstand ist jetzt überwunden worden, da nach einem Verfahren von MARTIN EKENBERG sofort richtige Zahlen erhalten werden, wenn man Stelle von Eisessigschwefelsäure zur Lsg. der Eiweifskörper eine mit HCl versetzte Lsg. von Äthylidenmilchsäure in gleichen Proportionen anwendet. Nachdem der Laktokrit schon längst für Handbetrieb im Handel zugänglich ist, gestattet derselbe nicht nur, Milchfett auf die schnellste, sondern auch auf die billigste Weise zugleich in einer grofsen Anzahl Proben zu bestimmen. Die Versuche Vf's. belehren die Interessenten ferner darüber, dafs die Laktokritmethode an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig läfst. Die Schärfe der Laktokritmethode ist ja auch bereits von SOXHLET, ENGSTRÖM, ENGLING u. KLENZE, SCHRODT u. HENZOLD, KRETZSCHMAR, SEBELIEN, FRAHM u. a. dargethan worden.

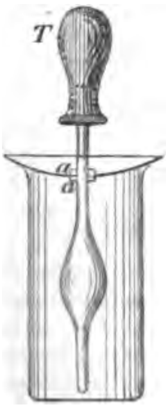


Fig. 9.

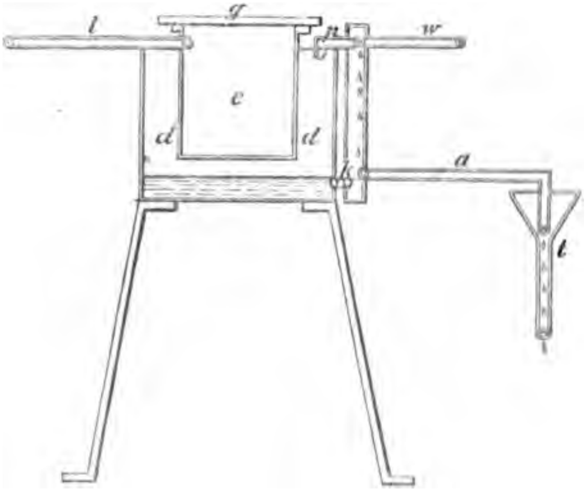


Fig. 10.

Zum Vergleiche mit der Laktokritmethode zog Vf. die aräometrische Bestimmung nach SOXHLET u. eine grofse Anzahl der gewichtsanalytischen Methoden heran. Bei Besprechung der letzteren erwähnt Vf. einen von EGGERTZ konstruierten *Apparat zum Trocknen der Milch,* welcher in Fig. 10 abgebildet ist. Der Raum *d* enthält W. von konstantem Niveau, der Raum *e*, welcher oben mittels eines Messingflansch u. daran genau anschliefsender Glasscheibe hermetisch verschlossen werden kann, kommuniziert durch das Messingrohr *l* mit einer Wasserluftpumpe. *s* ist ein Messingrohr, welches durch *k* u. *p* mit dem Wasserraum, durch *w* mit der Wasserleitung und durch *a* mit der Luft kommuniziert. Wenn das W. in *d* siedet, läfst man so viel W. durch *w* zufliefsen, dafs *w* sich seiner ganzen Länge nach kalt erhält; überschüssiges W. tropft dann langsam aus *a* in einen untergestellten Trichter *t* ab, während zu gleicher Zeit etwas Dampf gleichfalls dadurch weggeht. Ist der Wärmezuflufs gehörig reguliert, so funktioniert der Apparat ohne jede Aufsicht beliebig lange u. ist zur Erhitzung verschiedener Stoffe bei 100° ohne Luftzutritt sehr zweckmäfsig u. bequem. — Zum Eintrocknen der Milch verwendete Vf. als poröse Substanzen Bimsstein in Körnern von 0,5—1,0 mm Durchmesser, *schwach gebrannte Fayencemasse* nach Vorschlag von LEHMANN, Fliefspapier nach ADAMS u. endlich *Kaolin.* Die Fayencemasse wurde in Form von Körnern (0,5—1,5 mm Durchmesser)

u. 22 g pro 10 g gebraucht. Man tröpfelt die Milch mit der Vorsicht darauf, dafs die an den Rändern der Schale u. einige Millimeter davon vorhandenen Körner gar nicht feucht werden. Die Trockensubstanz erscheint rein milchfarben, nie gelbstichig. Zur *Fettextraktion* benutzte Vf. in allen Fällen SOXHLET'sche Apparate mit aufgeschliffenen Kolben u. ebensolchen Kühlröhren. Während der Extraktion ruht der Kolben in einer kleinen Porzellanschale, die mit wenig Kieselsand gefüllt ist. Die Schale wird erhitzt mittels des spitzen, leuchtenden Flämmchens direkt von der Ausströmungsöffnung des Gases am Fufse eines MÜNCKE'schen Bunsenbrenners mit Gaszutrittsregulierung. Man läfst diese Flamme auf die Seite der Schale wirken, wodurch die Dampfbildung von der Seite aus erfolgt u. ein Stofsen stets vermieden wird. Die Kolben behalten bei diesem Verfahren ihr Gewicht konstant. 3stündige Extraktion erschöpft die Fayencemasse vollständig. — Bei Prüfung der ADAMS'schen Fliefspapiermethode stellte es sich heraus, dafs „entfettetes Papier zur Milchanalyse" von SCHLEICHER u. SCHÜLL pro Streifen im Mittel 0,00225 g Ätherextrakt enthielt. Auch nach diesem Verfahren gelang die völlige Fettextraktion in 3 Stunden. Unter sich wichen die Zahlen, ebenso wie bei dem Fayenceverfahren, erst in der zweiten Dezimale um zwei voneinander ab. Ähnlich geringe Abweichungen, nämlich 0,01 bis 0,02, bisweilen 0,03%, ergaben die Laktokritbestimmungen unter sich. — Aus folgender Übersicht gehen die Differenzen hervor, welche sich betreffs des Fettgehaltes nach den verschiedenen Methoden ergeben (Mittel aus 15 Verss.):

	Fliefspapier : Fayence	Fliefspapier : Laktrokrit	Laktokrit : Fayence	Fliefspapier : Aräometer	Aräometer : Laktokrit	Aräometer : Fayence.
Max.	+0,11	+0,11	+0,06	—0,10	+0,12	+0,19
Min.	+0,05	+0,02	—0,03	+0,13	±0,00	+0,01
Med.	**+0,088**	**+0,052**	**+0,035**	—	**+0,067**	—

Die mit Fayence, mit Fliefspapier oder mit dem Laktokrit ausgeführten Bestimmungen haben demnach vollkommen oder bis auf 0,01—0,03% übereinstimmende Resultate ergeben. Vergleicht man diese drei Verfahren wieder unter sich, so hat die Papiermethode durchgehends höhere Ausschläge als die beiden anderen ergeben, u. unter den letzteren die Fayencemethode beinahe ebenso regelmäfsig geringere Zahlen gegeben. Die Differenzen sind nämlich:

	Max.	Min.	Mittel.
Zwischen Fliefspapier und Fayence	+0,11	+0,05	+0,088
Zwischen Fliefspapier und Laktokrit	+0,11	+0,02	+0,052
Zwischen Laktokrit und Fayence	+0,06	—0,03	+0,035.

Die mit dem Laktokrit erhaltenen Zahlen liegen somit in der Mitte zwischen den beiden Extremen, die bei der Gewichtsanalyse einerseits nach ADAMS, andererseits mit Fayence, erhalten wurden. Dies gilt für jede Milchsorte, gleichgiltig, ob sie mit unverändertem Fettgehalt unters. oder vorher des geringeren oder gröfseren Teiles desselben beraubt wird.

Nach der aräometrischen Methode wurden für Milch von 2,5% Fett u. darüber gut stimmende, jedoch bei weitem weniger gleichmäfsige Zahlen erhalten, bei fettärmerer Milch dagegen höhere Werte als nach dem ADAMS'schen Verfahren. Letzteres ieferte durchgängig höhere Resultate als das Bimsstein- u. Fayenceverfahren u. besitzt vor diesen unleugbare Vorzüge. Das Fayenceverfahren andererseits bietet den Vorteil, dieselbe Fayence nach dem Ausglühen immer wieder verwenden zu können, und die Sicherheit, dafs keine fremden Stoffe in das äther. Extrakt gelangen.

Noch besser als Fayence hat sich schliefslich Kaolin zur Verteilung der Milchtrockensubstanz erwiesen. Feinst geschlämmter Kaolin wurde zu Platten geformt, bei hoher Hitze gebrannt u. darauf zerkleinert. Ausgewaschene u. geglühte Körner

von 0,5—1,5 mm wurden benutzt, 25 g auf 10 g Milch. Das Verfahren lieferte nach 5stündiger Extraktion nur um 0,02—0,03% niedrigere Werte als das von ADAMS. — Vf. faſst die Ergebnisse seiner sehr zahlreichen Verss. in folgende Sätze zusammen: 1. Der Laktokrit ergiebt unter Anwendung einer mit HCl vers. Milchsäure ebenso genaue und zuverlässige Werte für das Milchfett wie diejenigen, welche man nach ADAMS oder einem der gewöhnlichen gewichtsanalytischen Methoden erhält. Das Laktokritverfahren arbeitet, unabhängig von dem Fettgehalt stets genau, da das neue Säuregemisch Fett nicht merkbar angreift oder löst. — 2. Kaolin (vgl. oben) ist vortreffliches u. immer wieder zu benutzendes Verteilungsmittel, u. die Extraktion liefert dieselben Werte wie ADAMS' Verfahren. — 3. ADAMS' Verfahren liefert überaus gleichmäſsige und zuverlässige Werte, wenn das Papier vorher gereinigt ist. — 4. SOXHLET's aräometr. Verfahren liefert bei Milch mit 2,5% Fett und darüber nicht stets gleichmäſsige, bei Milch mit weniger als 2,5% Fett durchgehends zu hohe Ausschläge. (ChZ. **15**. 649—56.) HEFELMANN.

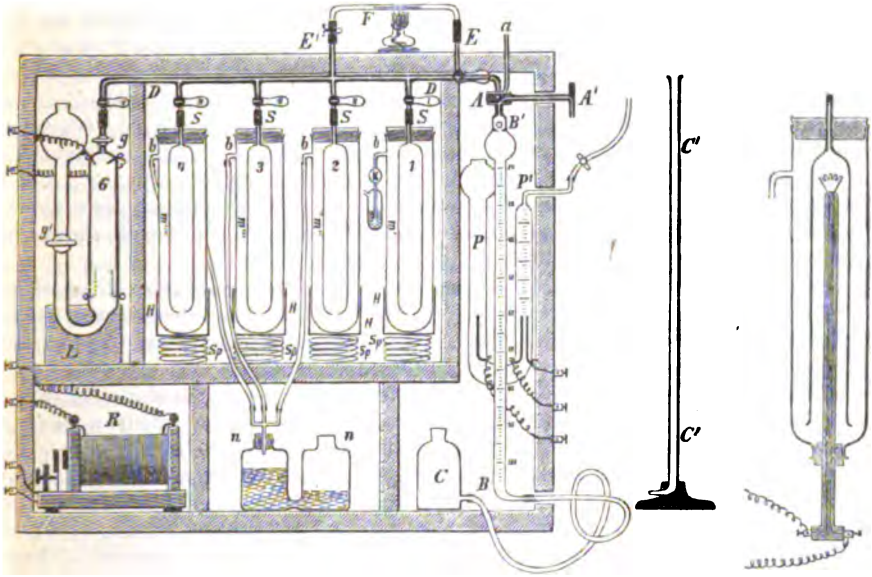


Fig. 11.

Wilh. Thörner, *Universalapparat zur Ausführung genauer und vollständiger Analysen der Industriegase: Leuchtgas, Generatorgas etc.* Der Apparat, Fig. 11, stellt eine Vervollkommnung des ORSAT'schen Gasmeſsapparates dar. — Das zu unters. Gas wird durch den hohlen Griff des Dreiweghahnes *AA'*, direkt am Kopfe von *BB'* eingeführt. Je nach der Stellung von *AA'* durchströmt das Gas nur den Hahn u. entweicht durch *a*, oder es wird, wie in der Figur, in das Meſsrohr übergeführt. Letzteres trägt zweckmäſsig ein Kugelventil, das sich selbstthätig schlieſst, wenn das Gas in die Absorptionsgefäſse übergeführt ist. Das Meſsrohr trägt oben eine kugelförmige Erweiterung; die Teilung beginnt bei 20 ccm u. läuft bis 100 ccm in $^1/_{10}$ ccm fort. Unten ist die Gasbürette durch einen starken Gummischlauch mit dem Niveaurohr *C* verbunden. Als Sperrflüssigkeit dient Hg oder auch W. — Durch Vierteldrehung von *AA'* verbindet man die Gasbürette mit der dickwandigen Kapillare *DD*, von wo aus die Gase in die Absorptionspipetten gelangen. *DD* trägt demgemäſs kapillare Rohransätze mit Hähnen I—V u. ist mit der Explosionspipette 6 verbun-

den. (Die 5. Absorptionspipette fehlt in der Figur.) Die Absorptionspipetten sind nach unten zu einer ca. 4 mm weiten Öffnung verjüngt, mit Glaskapillaren oder Bimssteinstückchen gefüllt u. fassen noch gut 100 ccm. Die Rohransätze tragen direkt unter den Stopfen *SS* Marken, bis zu welchen dieselben mit den betreffenden Fll. gefüllt werden. Auf *SS* sind dann die weiten, mit seitlichen Ansätzen *bb* versehenen, Mantel- oder Niveaurohre *m'*, *m''*, *m'''* u. *m''''* luftdicht aufgeschliffen. Letztere sind in Blechkapseln *HH* eingesetzt, die durch Federn *Sp Sp* nach oben gedrückt werden. Die Absorptionspipetten verbleiben dadurch dauernd u. sicher in den Gummidichtungen u. können behufs Neufüllung durch einfaches Niederdrücken der Federn schnell aus dem App. entfernt u. wieder eingesetzt werden.

Absorptionspipetten: 1, zur Absorption der schweren KW-stoffe, ist mit stark rauchender H_2SO_4 gefüllt. Der Zweikugelapparat *k* an *b* enthält H_2SO_4 u. verhindert das Abrauchen der Säure. — 2 enthält KOH (1 : 2)-Lsg. Das Ansatzrohr ist mit DD. verbunden. — 3 enthält die bekannte alkal. Pyrogallussäurelsg. oder P-Stücke u. W. — 4 u. 5 dienen zur CO-Absorption, enthalten salzsaure $CuCl_2$-Lsg. u. Cu-Spiralen. Die Ansätze *bb* von 3, 4 u. 5 sind zur Abhaltung von Luft-O mit DD verbunden. — 6 ist aus sehr starkem Glase u. hat zwei Hähne *g* u. *g'*. Der obere cylindrische Explosionsraum ist mit Drahtgaze umgeben und trägt die eingeschm. Funkenelektroden. 6 ruht in ein Zentimeter starkem Holzklotz *L*. Einschm. von Elektroden im unteren Teil zur Knallgasdarst. ist nicht zweckmäfsig, da Glasblasen an denselben hängen bleiben. Im Raume *R* unter 6 steht der Funkeninduktor von ca. 10 mm Schlagweite. — 6 u. *BB'* sind durch Zwischenwände von 1, 2, 3, 4 u. 5 getrennt. — Wer an Stelle der Explosionspipette eine Verbrennungspipette verwenden will, kann den seitlich skizzierten App. einschalten, was Vf. jedoch für weniger geeignet hält.

DD ist aufserdem noch mit zwei Kapillaren, nach oben gerichteten Rohransätzen *E* u. *E'* versehen, welche mit dem kapillaren, mit Pd-Asbest beschickten H-Verbrennungsrohr *F* verbunden sind. *E* u. *E'* sind Quetschhähne; *F* ist 150 mm lang u. wird durch eine kleine Gas- oder Spiritusflamme erwärmt.

Neben der Gasbürette *BB'* ist der U-förmige App. zur elektrolytischen Darst. von O u. Knallgas angebracht, *PP'*. Schenkel *P'* ist in $^1/_2$ ccm geteilt u. endet in eine Kapillare, durch welche das Gas durch den Griff des T-Hahnes *AA'* in *BB'* übergeführt werden kann. — Der ganze Apparat steht in einem Holzgehäuse mit verschiebbarer Vorder- u. Hinterwand von Glas. 6 grofse Zn-Kohlenelemente von R. Blänsdorf Nachf., Frankfurt a. M., erzeugen den elektrischen Strom. — Vf. beschreibt noch kurz den bekannten Gang der Analyse mit seinem Apparate. — Fritz Fischer u. Röwer, Stützerbach in Thüringen, liefern den App. (ChZ. **15**. 767—69. Osnabrück. Lab. Vfs.) Hefelmann.

Technische Chemie.

J. H. Vogel, *Zur Antimongewinnung in Portugal.* Die in Portugal bergmännisch gewonnenen Erze werden nur vereinzelt im Lande selbst verhüttet, fast durchweg vielmehr, je nach ihrer Reinheit als 1., 2. oder 3. Prod. an das Ausland, besonders nach England, verkauft. In Portugal werden gewonnen: Sb, Al, Bi, Co, Cu, Cr, Pb, Sn, Fe, Mn, Hg, Ni, Au, Pt, Ag u. Zn. — Sb trifft man in allen Teilen des Landes an, die bedeutendsten Lager finden sich im Norden, Bragança, und im Distrikte von Oporto. Die Sb-Erze sind dort fast durchweg reich an Au, das z. B. in den Minen von Ribeiro da Serra u. Fontinha in Linsengröfse eingebettet ist. Die Erze kommen in die Wäsche u. werden hier in vier Prodd. geschieden, deren Gehalt an Sb_2S_3 zwischen 60 u. 30% schwankt (z. B. I 65%, II 54,5, III 49, IV 30 bis 45% Sb_2S_3). In Sb-Erzen, die als besonders arm an Au bezeichnet wurden, fanden

sich in 1 t im 2. Prod. 15 g Ag u. 5 g Au, im 3. Prod. 30 g Ag u. 16 g Au. Die technische Gewinnung des Au hat sich indessen nach Verss. einer englischen Gesellschaft u. des Vfs. als unrentabel erwiesen. Die Verwertung des 4. Prod. ist dem Vf. jetzt gelungen; Vf. hat nicht nur das Sb als solches ziemlich quantitativ gewonnen, sondern auf anderem Wege Sb als Sb_2O_3 auf solche Weise erhalten, dafs auch der S aus jenen minderwertigen Prodd. noch verwertet werden kann. Das Verfahren hält Vf. geheim. — In der Nähe von Coimbra finden sich zu beiden Seiten des Mondego die Serra do Dianteiro Erzlager, rechts vornehmlich Pb, Ag u. Zn, links dagegen viel Sb_2S_3 u. das viel seltenere Sb_2O_3 mit einem Gehalte bis zu 70%. Die Sb_2S_3-Erze enthalten ebenfalls Au u. Ag, jedoch weniger als die aus dem Norden. — Im Süden u. Südosten Portugals endlich in der Provinz Alemtejo im Bezirke von Evora giebt es nicht unbedeutende Sb-Lager, die in den 60er Jahren zum Teil (Herdade da Ventosa u. Defesa) mit grofsem Erfolge abgebaut wurden. Auch jetzt sollen noch grofse Erzlager dort vorhanden sein, die in einer politisch günstigeren Zeit viel Nutzen zu bringen versprechen. (ZAng. 1891. 326—28. [Mai.] Coimbra.) HEFELMANN.

Robert Hasenclever, *Die Sodafabrikation im Jahre 1890.* Die deutsche Produktion ist 1890 auf 195 000 t (in 100%ig. kalz. Soda umgerechnet) gestiegen. Die nach LEBLANC arbeitenden Werke dürften davon nur 30 000 t produzieren, so dafs sich, relativ zu allen anderen Ländern, in Deutschland die Ammoniaksodafabrikation am meisten entwickelt hat. In England sind alle Sodafabriken zu einer grofsen Aktiengesellschaft „United Alkali Company" mit 170 Mill. M. Kapital vereinigt worden.

Die S-Regeneration bei dem Leblancprozesse nach CHANCÉ ist in Deutschland noch nicht eingeführt, in Hruschau (österr. Schlesien) im Bau u. in St. Fons (Frankreich) im Betrieb; in England arbeiten mehrere Fabriken nach diesem Verfahren. Es ist noch die Schwierigkeit zu überwinden, den aus dem Claus-Ofen entweichenden H_2S zu beseitigen.

Bezüglich der Chlorkalkfabrikation erwähnt Vf., dafs in Rheinau b. Mannheim nicht, wie in der ChZ. irrtümlich behauptet wurde, der Deacon-Prozefs in Verb. mit dem Hargreaves-Prozesse eingeführt sei. In Willebrock bei Mecheln wird das Verfahren von P. DE WILDE u. A. REICHLER (DRP. 51 450) in gröfserem Mafsstabe durchgeführt. Durch einen eisernen Cylinder, der mit einem Gemenge von $MgSO_4$, $MgCl_2$ u. $MnCl_2$ gefüllt ist, wird abwechselnd erhitztes HCl-Gas u. Luft geleitet, wobei Gase mit 12—20 Vol.% Cl entweichen:

$$\text{I. } 3MgSO_4 + Mg_3Mn_3O_8 + 16HCl = 3MgSO_4 + 3MgCl_2 + 3MnCl_2 + 18H_2O + Cl_4$$

$$\text{II. } 3MgSO_4 + 3MgCl_2 + 3MnCl_2 + O_8 = 3MgSO_4 + Mg_3Mn_3O_8 + Cl_{12}.$$

$MgSO_4$ bleibt intakt, verhindert aber ein Zerfallen u. Schmelzen der Chloride; die Füllmasse soll unverändert geblieben sein. Genaue Betriebsresultate sind noch abzuwarten. PECHINEY's Verfahren hat keine weitere Verbreitung gefunden. Über W. DONALD's Prozefs, Chlorgewinnung durch Einleiten von HCl in Salpeterschwefelsäure bei 0° hat DAVIS mit einem modifizierten Apparate Verss. angestellt, um die niedrige Temperatur zu vermeiden; über die Verluste an HNO_3 ist noch nichts bekannt. Zur Cl-Darst. wird auch flüssige HCl verwendet. Die Fabrik Rhenania benutzt zur Darst. von trockenem HCl bleierne Apparate mit Ziegelauskleidung, in denen HSO_4 mit HCl zusammentrifft. As destilliert dabei mit über, entgegen P. W. HOFMANN's Annahme. SOLVAY u. Co. haben die Austreibung des HCl u. die Wiederkonzentration des Entwässerungsmittels, $CaCl_2$, kombiniert. Das Verfahren von G. LUNGE u. P. NAEF (DRP. 52 262), zur Darst. eines Gasgemenges für den Deacon-Prozefs mittels Einw. von h. Luft auf fl. HCl wird in der Form des von der Rhenania angewendeten Verfahrens neuerdings in England, Frankreich u. Belgien

ausgeführt. — Zum Schlusse bespricht Vf. noch die Verbesserung der mechanischen Hilfsmittel in der Chlorkalkfabrikation u. in der Leblanc-Sodafabrikation im allgemeinen. (ChI. **14**. 189—94.) HEFELMANN.

Patente.

Graf & Co., Berlin. *Ozonöl.* Ozonöl wird dargestellt, indem man Ozon, resp. ozonisierten Sauerstoff in Öl leitet, welches das Ozon absorbiert. Sämtliche fetten Öle, sowohl die trocknenden wie die nicht trocknenden, haben die Eigenschaft gezeigt, das Ozon mehr oder weniger zu binden u. energisch festzuhalten. Das Ozonöl soll wegen seiner antiseptischen Eigenschaften in der Wundbehandlung, ferner wegen seines hohen Ozongehaltes auch innerlich angewendet werden. (Pbl. **12**. 299. DRP. 56 392. 17/1. 90.)

A. Seibels, Berlin, *Darstellung von braunem Schwefellanolin.* Man erhitzt das Lanolin mit etwa 20% Schwefelblumen auf 120°, wobei der Schwefel sich zum gröfsten Teil auflöst, giefst von dem geschmolzenen Reste des Schwefels ab u. erhitzt weiter auf etwa 230°, wobei unter Bräunung u. Entwickelung von Schwefelwasserstoff das Schwefellanolin entsteht, welches sich wie das Lanolin, resp. Wollfett mit einer grofsen Menge W. zu einem haltbaren Gemische verreiben läfst. Das Schwefellanolin soll z. B. als Zusatz zu Seifen u. als Raupenleim verwendet werden. (Pbl. **12**. 326. DRP. 56 491. 1/8. 90.)

E. Peitz, Berlin, *Gewinnung von Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft.* Durch Überleiten von Luft über ein in heller Rotglühhitze befindliches Gemisch von Bleioxyd u. Kalk wird zunächst nach dem Vorgange von KASSNER (DRP. 52 459) Sauerstoff gebunden u. dieser dann aus dem gebildeten Calciumorthoplumbat durch Überleiten eines Stromes gasförmiger Kohlensäure bei dunkler Rotglühhitze wieder ausgetrieben u. aufgefangen. Zur Regenerierung des ursprünglichen Gemisches von Bleioxyd u. Kalk wird über das jetzt aus Bleioxyd u. Calciumcarbonat bestehende Reaktionsgemisch ein Gemisch von Wasserdampf u. Luft bei heller Rotglühhitze geleitet, wodurch die Kohlensäure, welche von neuem Verwendung findet, ausgetrieben u. gleichzeitig wieder Sauerstoff aus der Luft unter Bildung des Calciumorthoplumbates aufgenommen wird. In dieser Weise kann der Prozefs beliebig oft wiederholt werden. (Pbl. **12**. 204. 55 604. 9/4. 90.)

Salzbergwerk Neu-Stafsfurt, Loederburg bei Stafsfurt. *Reinigung des nach dem im Patent 15 218 beschriebenen Verfahrens zur Darstellung von Kaliumcarbonat gewonnenen Kaliummagnesiumcarbonats.* Das nach dem Patent 15 218 dargestellte Kaliummagnesiumcarbonat enthält etwa 3% Chlor in Form von Chlorkalium und Chlormagnesium. Zur Entfernung dieser Salze wird das Doppelsalz mit einer Lsg. von Magnesiumcarbonat in kohlensäurehaltigem W. gewaschen, durch welche eine nennenswerte Zerlegung des Doppelsalzes nicht bewirkt wird. Die auf diese Weise oder durch Waschen des Doppelsalzes mit W. erhaltene Lauge wird vorteilhaft mit Chlorkalium gesättigt, mit Magnesia, Magnesiahydrat oder Magnesiumcarbonat angerührt, um aus dieser Mischung durch Behandlung mit Kohlensäure nach dem Verfahren des ENGEL'schen Patentes 15 218 das Doppelsalz von Kaliummagnesiumcarbonat zu gewinnen. (Pbl. **12**. 216. DRP. 55 182. 22/3. 90.)

Notizen.

A. Pasqualini und **V. Racah**, *Düngungsversuche mit Kartoffeln.* (Staz. **20**. 145—158.)

O. Pitsch, *Anbau- u. Düngungsversuch mit zwei Sorten Sommergerste.* (Deutsche landw. Presse. 1891. 153—54; BIED. **20**. 155—56.)

Schlufs der Redaktion: den 7. Juli 1891.

Chemisches Central-Blatt.

1891 Band II. No. 5. 29. Juli.

Organische Chemie.

Zd. H. Skraup, *Zur Theorie der Doppelbindung.* Aus seinen Unterss. über den Übergang von Maleïnsäure in Fumarsäure (siehe Seite 194) schliefst Vf., dafs derselbe unmittelbar, also ohne ein Zwischenglied, stattfindet u. durch nebenher laufende chemische Prozesse katalytisch bewirkt wird. Ein solcher Übergang, resp. das direkte Umschlagen der sterischen maleïnoiden Form in die fumaroide in einem substituierten Äthylen bedingt irgend einen Zustand im ursprünglichen Molekül, der diese Veränderung ermöglicht, u. nimmt Vf. in dem Molekül ein Oscillieren um die Verbindungsaxe beider Kohlenstoffatome an. — Zur Herstellung des üblichen räumlichen Modells der Maleïnsäureformel setzt man in zwei Kugeln, welche an den Eckpunkten (Valenzpunkte) des eingeschriebenen Tetraeders Bohrungen haben, je zwei Drähte ein, deren anderes Ende mit kleineren Kugeln von zwei Farben derart verbunden sind, dafs jede Kohlenstoffkugel zwei verschiedenfarbige Kugeln besitzt. Man legt nun die gleichen Farben auf dieselbe Seite u. rückt die Kohlenstoffkugeln so aneinander, dafs die Valenzpunkte ohne Drähte sich symmetrisch gegenüberstehen. — Mit Hilfe des Modells erkennt man leicht folgendes: Gehen die Schwingungen um die Verbindungslinie der Kohlenstoffatome über 90° hinaus, so müssen sich die Valenzpunkte, die früher direkt gegenüber standen, auswechseln, da dann die Valenzpunkte des einen Kohlenstoffes in eine andere Anziehungsphäre gelangt sind. Diese Schwingungen, die Folge von Anziehungs- u. Abstofsungskräften zwischen den Carboxylen u. Wasserstoffatomen, resp. zwischen den Valenzen der doppelten Bindung, werden gewöhnlich geringe Elongation haben, so dafs ein Umschlag, resp. der Übergang der maleïnoiden Form in die fumaroide nicht leicht eintritt; dieses wird aber geschehen, wenn infolge einer Art Resonanzwirkung Schwingungen, die durch nebenher laufende chemische Prozesse entstehen, die im Molekül stattfindenden verstärken. Aus der schwierigen Überführung der Maleïnsäureester u. Maleïnate in Verbb. der Fumarsäure durch Temperaturerhöhung ergiebt sich, dafs Wärmestöfse obige Schwingungsart wenig beeinflussen. Für die Doppelbindung eigentümliche Thatsachen sind unter der Annahme erklärlich, dafs die beiden Valenzen der Doppelbindung gleich u. doch wieder ungleich sind, was durch die weitere Annahme einer zweiten Art der Bewegung der Äthylenkohlenstoffatome weniger unverständlich wird. Diese besteht in einer Art Wälzen der Atome in der Ebene, in welcher alle Valenzpunkte liegen, die der doppelten Bindung angehören. Hierbei werden immer zwei Valenzpunkte abwechselnd genähert u. entfernt, u. bei extremer Bewegung hat man dann, räumlich genommen, abwechselnd auf der einen oder anderen Seite einfache Bindung, resp. freie Valenzen. Es wird daher fast immer die eine Valenz fester binden wie die andere u. deshalb bei additionellen Prozessen nur eine leicht zu lösen sein. (Die ausnahmsweise gleichwertige Wirk. der beiden Valenzen entspricht der Ruhelage des Modells.) Bei vielen Molekülen (z. B. Maleïnsäure) entspricht jeder Phase links eine nach rechts, so dafs bei Addition von zwei ungleichen Elementen oder Gruppen unter einander ungleiche Moleküle in gleicher Anzahl (z. B. inaktive Äpfelsäure) entstehen können. Beide Arten von Bewegung unterstützen sich so, dafs die Valenzpunkte abwechselnd näher u. weiter kommen. Aus der intramolekularen chemischen Einwirkung der Atome aufeinander u. dadurch auf die Bewegungen er-

klärt sich auch, warum manche ungesättigte Verbb. leicht, resp. schwer addieren. — Obiges läfst sich auf ringförmige Gebilde übertragen. Die Modelle für Äthylen, Trimethylen etc. erhält man durch Aneinanderfügen von zwei oder mehr Volltetraeder (Valenzpunkte in der Mitte der Flächen) mit je einer Kante. Im Äthylen wird die Elongation der zweiten Art von Schwingung weiter sein, u. darum leichter Brom etc. angelagert werden als im Trimethylen u. anderen ringförmigen Gebilden. — Schliefslich weist Vf. darauf hin, dafs vielleicht ein Fortschritt darin liegt, den Wechsel in der Valenz in einer Änderung der Bewegung der Atome zu suchen, wenn auch das Auseinandergesetzte noch nicht spruchreif ist. (MCh. **12.** 146—50. 18/6. [16/4.] Graz. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

Couturier, *Ätherifikationskonstanten des Pinakolinalkohols.* Vf. fand Zahlen welche einem sekundären A. entsprechen: anfängliche Geschwindigkeit 16,64 %, Grenze 50,51 %. Das Pinakolinbromid, durch Sättigen des Pinakolinalkohols mit HBr bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt, ist fest, schm. bei 24—25° u. sd. mit schwacher Zers. bei 132°. Bei Behandlung mit Kali erhält man zwei isomere KW-stoffe: das *Pseudobutyläthylen*, $(CH_3)_3C.CH{=}CH_2$, u. das *Tetramethyläthylen*, $(CH_3)_2.C{=}C(CH_3)_2$. Das Pseudobutyläthylen giebt ein flüssiges Bromid, $C_{16}H_{12}Br_2$, welches bei Oxydation mit Permanganat das Glykol $(CH_3)_3C.CHOH{-}CH_2OH$ liefert, das bei 197° sd. u. mit Essigsäureanhydrid ein bei 218° sd. Diacetin giebt. Das Tetramethyläthylen gab bei ähnlicher Oxydation Pinakon. Dieser KW-stoff verbindet sich mit unterchloriger Säure zu einem Chlorhydrin, welches, mit Kali behandelt, das Oxyd des Tetramethyläthylens liefert, identisch mit dem von Eltekow. Mit einer wss. Lösung von Ammoniak erhitzt, giebt das Pinakolinbromid keine Amine, sondern nur den KW-stoff Tetramethyläthylen. Die Umwandlung ist vollständig, u. die symmetrische Form scheint für die von dem Pinakon abstammenden KW-stoffe die beständigste zu sein. (BPar. [3.] **5.** 929. [22/5.*].) Sachsse.

Zd. H. Skraup, *Über die Umwandlung der Maleïnsäure in Fumarsäure.* Nach J. Wislicenus verlaufen die Umlagerungen, von welchen jene der Maleïnsäure in die isomere Fumarsäure ein spezieller Fall ist, so, dafs intermediäre Additionsprodd. entstehen, welche eine stereochemische Drehung erfahren u. unter Wiederabspaltung der aufgenommenen Elemente Isomere der ursprünglichen Verbb. liefern. Das Zwischenprod. bei der Einw. von Salzsäure auf Maleïnsäure sei z. B. Chlorbernsteinsäure, welche nach der Drehung Salzsäure abspaltet u. Fumarsäure liefert. — Anschütz u. Fittig wenden dagegen ein, dafs gewisse, derartig angenommene Zwischenglieder (Chlorbernsteinsäure, Dibrombernsteinsäure) unter solchen Bedingungen beständig sind, unter welchen sie gemäfs der Hypothese von Wislicenus entstehen u. wieder zerfallen sollten. — Aus den Unterss. des Vfs. ergaben sich u. a. folgende Resultate: Die Umwandlung der Maleïnsäure in Fumarsäure findet durch Einw. von Säuren, von W. (unter Druck) statt u. ist durch nebenher laufende chemische Prozesse möglich. Die Umwandlung geschieht nur durch jene Säuren leicht, welche auf die Maleïnsäure leicht chemisch einwirken. Bei sehr verd. Säuren (halbnormalen) verläuft dieselbe sehr langsam. Konz. Säuren wirken sehr ungleich, teils bei gewöhnlicher Temperatur, teils bei erhöhter, u. zwar auch bei starken u. schwachen Säuren unter einander, so dafs eine Beziehung zwischen dem Leitungsvermögen u. der Umwandlung ausgeschlossen ist. Säuren, wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Oxalsäure, von welchen im Sinne der Theorie von Wislicenus Additionsprodd. kaum annehmbar sind, bewirken ebenfalls die Umwandlung. Da Äpfelsäure weder beim Erhitzen mit W. unter Druck, noch beim Behandeln mit Säuren derselben Konz., bei welcher Maleïnsäure leicht umgewandelt wird, in Fumarsäure übergeführt wird, so kann dieselbe auch nicht bei der Verwandlnng durch Säuren oder mit W. allein als Zwischenglied auftreten. Es ist demnach die Wislicenus'sche Vorstellung in

ihrer jetzigen Form nicht richtig, aufser man wollte jenen additionellen Zwischengliedern im Entstehungszustande ganz andere Eigenschaften zuschreiben, als solche, die sie sonst besitzen. Schliefst man diese Annahme aus, so bleibt nur die einer katalytischen Wirkung, welche die Prozesse, bei welchen die Maleïnsäure unter Aufnahme von W., den Halogenwasserstoffsäuren, den Halogenen in gesättigte Verbb. übergeht, auf die Maleïnsäure üben u. sie zur Umlagerung, d. i. zum Übergange in die Fumarsäure zwingen. Die Addition ist demnach der ursächliche u. die Umlagerung der katalytisch angeregte Prozefs. Unzweideutig liefs sich bei den Halogenwasserstoffsäuren verfolgen, dafs Umwandlung u. Entstehung eines Additionsprod. gleichzeitig sind, dafs also beide Vorgänge gesetzmäfsig in Verbindung stehen. Eine solche katalytische Wirk. ohne sonstige chemische Veränderung der Maleïnsäure u. nur erfolgender Umlagerung zeigt sich aber auch z. B. bei der Zerlegung maleïnsaurer Salze der Schwermetalle durch Schwefelwasserstoff (Prodd.: unveränderte Maleïnsäure u. Fumarsäure, ferner bei Einw. von H_2S u. SO_2 (NB. H_2S oder SO_2 für sich wirken so gut wie nicht) auf Maleïnsäure. — Die Prozesse, welchen die Umwandlung der Maleïnsäure zuzuschreiben sind, u. denen ein katalytischer Einflufs zukommt, haben das gemein, dafs sie Änderungen der chemischen Energie herbeiführen u., soweit ein Urteil möglich ist, exothermisch verlaufen.

Auch der Übergang der Maleïnsäure in Fumarsäure ist exothermisch. Nicht alle exothermischen Prozesse üben die gleiche Wirkung aus, indem z. B. die Zerlegung von Essigsäureanhydrid u. verschiedenen Estern durch W. keine Wirkung auf Maleïnsäure zeigt. Man mufs demnach sonst ähnliche chemische Prozesse in solche unterscheiden, welche eine Energieänderung in der Maleïnsäure, d. i. Umlagerung in Fumarsäure, hervorzurufen vermögen, u. in solche, welche dieses nicht können. — Die erwähnten Verhältnisse zeigen eine gewisse Ähnlichkeit mit den Resonanz-, resp. Influenzerscheinungen, u. trifft vielleicht folgendes Bild zu: Bei manchen chemischen Prozessen entstehen Schwingungen, welche in anderen chemisch unbeteiligten Molekülen wieder Schwingungen erzeugen, welche dann, sei es für sich, sei es unterstützt durch andere Momente, wie Wärmeschwingungen, eine totale Änderung in der Struktur herbeiführen. — Die Umlagerung des gelben Phosphors in roten, die Abscheidung von amorphem Schwefel aus Sulfiden, gelegentlich deren Oxydation, liefse sich unter der Annahme erklären, dafs z. B. die chemische Umsetzung zwischen Phosphor, Jod u. Alkohol die katalytische Ursache des Überganges in die allotrope Modifikation ist. Vermutlich ist es auch auf den katalytischen Einflufs chemischer Prozesse zurückzuführen, wenn bei Substitutionsprozessen verschiedene Isomere entstehen. — Schliefslich sei erwähnt, dafs gegen die Laktonformel von Anschütz die Thatsache spricht, dafs Maleïnsäure bei nicht allzulangem Erwärmen mit wss. oder alkoh. Ätzkali so gut wie nicht verändert wird; die Notwendigkeit der Annahme katalytischer Einflüsse ist dagegen noch kein Grund, die sterische Formel der Maleïnsäure aufser Zweifel zu nehmen. (MCh. **12**. 107—45. 18/6. [16/4.] Graz. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

Tissier, *Trimethyläthylaldehyd.* Vf. stellte die Verb. $(CH_3)_3$—C—CHO durch Reduktion des entsprechenden Säurechlorids dar. Dieselbe bildet eine farblose, bei 74—75° sd. Fl., die bei niederer Temperatur fest wird und bei +3° schm. Durch Hydrogenisierung erhält man den Amylalkohol $(CH_3)_3$—C—CH_2OH, K. 112—113°, F. 48—49°, der schon früher von Tissier entdeckt wurde. Durch Oxydation regeneriert dieser A. die Trimethylessigsäure. Der Essigäther dieses A. bildet sich durch Einw. von Acetylchlorid oder Essigsäure, derselbe sd. bei 126°. Der Trimethylacetäther, $[(CH_3)_3$—C—$CH_2]_2O$, siedet bei 164—166°. Vf. hat den erhaltenen Alkohol mit dem durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Trimethyläthylamine (**91**. I. 399) erhaltenen Dimethyläthylcarbinol identifiziert. (BPar. [3.] **5**. 834. 5/6. [8/5.*].) Sachsse.

Hanriot, *Propionylpropionitriloxim.* Durch Einw. von Oxydationsmitteln auf diese Verb., wie Natriumnitrit, Permanganat, Chromsäure, erhält man einen in gelben, bei 44° schm. Tafeln krystallisierenden Körper, welcher die entsprechende Oxyazoverb., $C_6H_9NO{-}\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{N{-}N}{-}C_6HNO$, ist. Diese Verb. wird durch Schwefelammonium zu dem Hydrazoderivat, $C_6H_9NO{-}NH{-}NH{-}C_6H_9NO$, reduziert, welche bei 150° schm. u. in konz. Säuren l. ist, aber durch W. gefällt wird. Vf. hat auch das Oxim des nächst höheren Homologen, $CN{-}C(CH_3)_2{-}CO{-}C_2H_5$, des Propionylpropionitrils dargestellt. Dasselbe kann keine Umwandlung in Isoxazol erleiden, da das letzte H-Atom durch ein Methyl ersetzt ist. Das Oxim schm. bei 61° u. hat alle Eigenschaften der Oxime, es ist l. in Kali, nimmt kein Brom auf u. oxydiert sich schwierig, ohne Oxyazoverbb. zu geben. (BPar. [3.] **5**. 835. 5/6. [8/5.*].) SACHSSE.

Maquenne, *Identifikation der verschiedenen Zucker.* Vf. will dieselbe bewirken durch Bestimmung des Gewichts der Osazone, welche die Zucker unter denselben Umständen geben können. Diese Gewichte sind sehr verschieden, wie die folgenden Zahlen zeigen: Laevulose 66, Dextrose 34, Galaktose 23, Maltose 11. Bei Anwendung dieser Methode fand Vf., daſs die Trehalose bei Spaltung nur Dextrose liefert. Vf. beschreibt ferner den Oktoacetyläther der Trehalose. (BPar. [3.] **5**. 930. [22/5.*].) SACHSSE.

C. Matignon, *Oxydationsprodukte der Harnsäure.* Dieselben bestehen hauptsächlich aus Allantoïn u. Alloxan. Vf. hat die Wärmewerte dieser Verbb. und des aus dem Alloxan entstehenden Alloxantins bestimmt. Die Verbrennungswärme des *Allantoïns* beträgt 413,8 Cal., die entsprechende Bildungswärme ist 170,4 Cal. u. die Lösungswärme bei 15°—7,5 Cal. Die entsprechenden Werte für das *Alloxan* sind: Verbrennungswärme 278,5 Cal., Bildungswärme 236,7 Cal. u. Lösungswärme für das wasserfreie Alloxan, bezw. die beiden Hydrate +4,1 Cal., —4,2 Cal. u. —9 Cal. Für das Alloxantin wurde gefunden: Verbrennungswärme 586,3 Cal., Bildungswärme 513,1 Cal., Lösungswärme bei 15° —9 Cal. Vf. konnte direkt vom Alloxan zum Alloxantin in dem Calorimeter mittels Zinnchlorür übergehen:

$$2C_4O_4N_2H_2 \text{ fest} + SnCl_2 \text{ gelöst} + 2HCl =$$
$$C_8H_4N_4O_7.3H_2O \text{ gelöst} + SnCl_4 \quad \ldots\ldots \quad + 29{,}8 \text{ Cal.}$$

Andererseits hat man:

$C_8H_4N_4O_7.3H_2O$ fest $= C_8H_4N_4O_7.3H_2O$ gelöst . . . . — 9 Cal.
Die Umwandlung von Zinnchlorür in $SnCl_4$ verlangt nach BERTHELOT . +77 Cal.

Nimmt man die Bildungswärme des Alloxantins für unbekannt, so führen die vorstehenden drei Werte zu 513,8 Cal., während nach der Verbrennung sich 513,1 Cal. berechnen. Vergleicht man die Lösungswärme des Alloxans in verschiedenen Hydratzuständen unter einander, so lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

$C_4H_2N_2O_4$ fest $+ H_2O$ fest $= C_4H_4N_2O_5$ . . . . . . +9 Cal.
$C_4H_4N_2O_5$ fest $+ 3H_2O$ fest $= C_4H_4N_2O_5.3H_2O$ fest . +(6,9 Cal. $= 3 \times 2{,}3$).

Der Eintritt des ersten Mol. W. in das Alloxanmolekül veranlaſst also eine starke thermische Erscheinung, die verhältnismäſsig gröſser ist als die, welche dem Hinzutritt eines Mol. Krystallwasser zu entsprechen pflegt, dagegen von derselben Ordnung ist wie die, welche z. B. bei der Umwandlung von Phosphorsäureanhydrid in Orthophosphorsäure eintritt. Die Hypothese von BAEYER, nach welcher die Verb. $C_4H_2N_2O_4$ als Anhydrid des Alloxans angesehen wird, erhält dadurch experimentelle Bestätigung. Das erste Mol. W. ist also ein integrierender Bestandteil des Alloxanmoleküls, wo zwei Hydroxyle an dasselbe C-Atom gebunden sind.

Aus den Bildungswärmen des Allantoïns und Alloxans leitet man die folgenden Wärmeentwickelungen ab:

$C_5H_4N_4O_3$ fest + O-Gas + H_2O flüssig = $C_4H_6N_4O_3$ gelöst + CO_2-Gas +40,1 Cal.
$C_5H_4N_4O_3$ fest + O-Gas + $2H_2O$ flüssig = $C_4H_4N_2O_5$ gel. + CH_4N_2O gel. +23,7 Cal.

Das Überwiegen der Wärmeentwickelung in dem ersten Falle scheint anzudeuten, daſs sich immer Allantoin, $C_4H_6N_4O_3$, bilden müſste. Die Unters. der Art der Wirkung jedes Oxydationsmittels zeigt, daſs das Prinzip der maximalen Arbeit die beiden Spaltungen des Harnsäuremoleküls reguliert. Sobald das Oxydationsmittel nicht eine sekundäre Erscheinung von gleicher Geschwindigkeit wie die primäre Rk. hervorruft, bildet sich Allantoïn. Das ist der Fall z. B. bei Permanganat, welches bei gewöhnlicher Temperatur nicht oder sehr langsam auf Allantoin, Alloxan oder Harnstoff wirkt. Bei Salpetersäure entsteht aber salpetrige Säure, welche sofort auf Harnstoff einwirkt und gleichzeitig mit der Bildung von Alloxan, so daſs hier in Wirklichkeit die Rk. folgende ist:

NHO_2 gelöst + $C_5H_4N_4O_3$ + H_2O = $C_4H_4N_2O_5$ + N_2 + CO_2 + NH_3 +100,9 Cal.
(Cr. **112**. 1263—66. [1/6.*].) Sachsse.

H. Thoms, *Über Benzol- und Cinnamyleugenol.* A. Nannotti hat Nelkenöl subkutan gegen tuberkulöse Erkrankungen, Rob. Koch Eugenol neben Tuberkulineinspritzung innerlich angewendet. In gleicher Weise, wie man versucht hat, an Stelle des Guajakols den Benzoësäureester (Benzosol) u. den Zimmtsäureester (Styrakol) desselben zu empfehlen, bringt die Fabrik J. D. Riedel, Berlin, das Eugenol in Form dieser Ester in den Handel. Die physiologischen Versuche sind noch nicht abgeschlossen. 1. *Benzoyleugenol* oder *Benzeugenol*, Benzoësäureeugenolester, farb- und geruchlose, schwach bitter schmeckende, neutral reagierende Nadeln, F. 70,5°, swl. in W., ll. in h. A., Chlf., Ä. u. Aceton. Mit konz. H_2SO_4 übergossen, entsteht eine purpurrote Färbung, wie bei freiem Eugenol. Benzoylguajakol liefert dagegen nach J. Bongartz (**91**. II. 228) mit konz. H_2SO_4 nur eine hellgelbe Färbung. Durch h. alkoh. KOH-Lsg. wird Benzeugenol leicht verseift, u. nach Abdunsten des A. u. Versetzen mit überschüssiger HCl tritt Eugenolgeruch auf. — 2. *Cinnamyleugenol*, Zimmtsäureeugenolester, farb-, geruch- und geschmacklos glänzende Nadeln von neutraler Rk., F. 90—91°; swl. in W., ll. in h. A., Chlf., Ä. und Aceton, liefert mit H_2SO_4 purpurrote Färbung. Von Benzeugenol leicht durch den F. und durch die Verseifungsprobe, Isolierung der Säure aus dem K-Salz etc. zu unterscheiden. (PCH. **32**. 365—66. Berlin.) Hefelmann.

Haller, *Einwirkung der Natriumalkoholate auf Campher.* Das Na-Äthylat reagiert als Reduktionsmittel u. verwandelt Campher in Borneol. Es bilden sich nur Spuren von Camphersäure. Na-Butylat u. Amylat geben Fll., welche nach Analyse die Zus. des Butyl- u. Amylcamphers haben. Das Na-Benzylat liefert ein dickes Öl, das krystallisierenden Benzylcampher enthält. Den Benzylcampher erhält man auch, indem man Benzylchlorid auf Natriumcampher einwirken läſst, oder durch Reduktion des Benzalcamphers durch Natriumamalgam. Den *Benzalcampher*, $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C=CH.C_6H_5\\ CO\end{smallmatrix}$, u. eine Anzahl seiner höheren Homologen erhält man durch Behandlung von Na-Campher mit Benz-, Cumin- u. Zimmtaldehyd etc. Vf. hat folgende Verbb. dargestellt:

Benzalcampher, $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C=CH.C_6H_5\\ CO\end{smallmatrix}$

Cuminalcampher, $C_8H_{14}<\begin{smallmatrix}C=CH.C_6H_4.C_3H_7\\ CO\end{smallmatrix}$

Cinnamalcampher, $C_8H_{14}<\begin{matrix}C{=}CH.CH{=}CH.C_6H_5\\ CO\end{matrix}$

Methylsalicylalcampher, $C_8H_{14}<\begin{matrix}C{=}CH.C_6H_4.OCH_3\\ CO\end{matrix}$

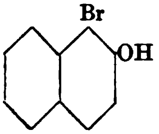
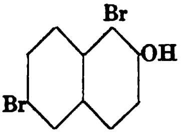
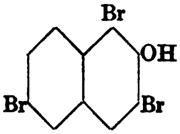
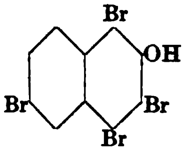
Äthylsalicylalcampher, $C_8H_{14}<\begin{matrix}C{=}CH.C_6H_4.OC_2H_5\\ CO\end{matrix}$.

Alle diese Verbb. krystallisieren mit Ausnahme des Cinnamalcamphers, die Mutterlaugen enthalten die Na-Salze der den Aldehyden entsprechenden Säuren. Alle Aldehydderivate des Camphers sind optisch aktiv u. geben durch Hydrogenisation Alkoholcampher von der Form $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH.R_2\\ CO\end{matrix}$. Die reduzierende Wirk. des Na-Äthylats wurde ferner durch Vf. u. Minguin noch durch folgenden Versuch bewiesen. Erhitzt man Anthrachinon u. Desoxybenzoin bei 200—250° mit C_2H_5ONa, so verwandelt man diese Verbb. in Anthracen u. Stilben. (BPar. [3.] **5.** 931—32. [22/5.*].) Sachsse.

Henry E. Armstrong u. **E. C. Rossiter**, *Bromderivate von β-Naphtol* (vgl. **91.** I. 701). *Tribrom-β-naphtol* wird durch Zufügung von mehr als drei Molekülen Brom zu einer Lsg. von β-Naphtol in der dreifachen Menge Essigsäure dargest.; dabei erwärmt sich die Fl. u. darf nicht gekühlt werden. Nach Zufügung des gesamten Broms läßt man die Mischung 1 Stde. lang stehen u. erwärmt dann allmählich auf dem Wasserbade bis auf 100°, bis kein HBr mehr entweicht. Das weiße, feste Reaktionsprod. wird ein- oder zweimal aus Essigsäure umkrystallisiert und durch Behandlung mit dem Doppelten der theoretischen Menge Acetylchlorid in das Acetat übergeführt, welches durch Umkrystallisation aus Essigsäure u. Bzl. gereinigt u. durch Verseifung mit alkoh. Kalilauge leicht in Tribrom-β-naphtol übergeführt wird.

Durch Zufügung von etwas mehr als 4 Mol. Brom zu einer Lsg. von β-Naphtol in der gleichen Menge Essigsäure wird *Tetrabrom-β-naphtol* erhalten; auch hier bewirkt die Rk. eine Temperaturerhöhung, und es darf nicht gekühlt werden. Nach Zufügung des gesamten Broms wird die Mischung auf dem Wasserbade erwärmt, bis sie ganz fest geworden ist, und das Prod. wird durch 1—2-maliges Umkrystallisieren aus Essigsäure gereinigt.

Folgende Eigenschaften besitzen die *Brom-β-naphtole*:

Monobrom-β-naphtol	Dibrom-β-naphtol	Tribrom-β-naphtol	Tetrabrom-β-naphtol
			
Dünne Nadeln, ll. in Essigsäure, F. 84°.	Lange glänzende Nadeln, zl. in Essigsäure; krystallisiert mit 1 Mol. Essigsäure und hat dann F. 84°, rein F. 106°.	Glänzende Nadeln, swl., F. 155°.	Seidenglänzende Nadeln, swl. in Essigsäure, F. 172°.
	Acetat bildet Tafeln vom F. 125°.	Acetat bildet Nadeln vom F. 184°.	Acetat bildet kurze, prismatische Nadeln vom F. 189—190°.

Durch Behandlung mit HNO_3 entstehen:

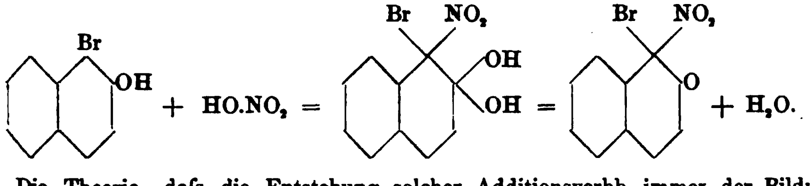
α_1-Nitro-β-naphtol, F. 103°.	$C_{10}H_5BrO_2$, F. 145°, $C_{10}H_4Br_2O_2$, F. 171°, α_1-Nitrobrom-β-naphtol, F. 122°.	$C_{10}H_4Br_2O_2$, F. 150°, α_1-Nitrodibrom-β-naphtol, F. 163°.	$C_{10}H_3Br_3O_2$, F. 190°, α_1-Nitrotribrom-β-naphtol, F. 136° unter Zers.

Eine Substanz, die bei der Oxydation 1 : 2 : 3-Bromphtalsäure bildet, wurde entgegen den Angaben von SMITH und MELDOLA bei der Einw. von überschüssigem Brom auf β-Naphtol nicht erhalten. (LChS. [21/5.*]; ChN. 63. 295.) BODLÄNDER.

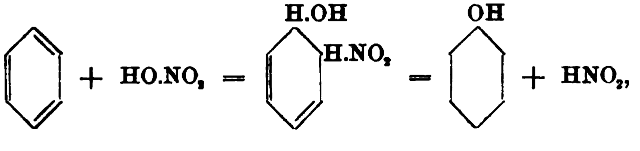
Henry E. Armstrong u. **E. C. Rossiter**, *Die Einwirkung von Salpetersäure auf Naphtolderivate, ein für die Art, in welcher die Nitrierung von Benzolderivaten im allgemeinen verläuft, typischer Vorgang. Die Bildung von Nitroketoverbindungen.* Erwärmt man die Chlor- u. Bromderivate des β-Naphtols mit HNO_3, so werden sie in Derivate des β-Naphtochinons verwandelt, unter vorgängiger Bildung einer unbeständigen Zwischenverbindung (vgl. nächstes Referat). Bei vorsichtiger Erwärmung dieser unbeständigen Zwischenglieder gehen sie in Bromderivate des β-Naphtachinons über; zur Reindarstellung der letzteren mufs man die Zwischenglieder von dem Überschusse an HNO_3 befreien, aufser im Falle des Tetrabrom-β-naphtols, welches so leicht in Tribrom-β-naphtochinon, ein wl. u. gut charakterisiertes Prod., übergeht, dafs auch die kleinsten Mengen von Tetrabrom-β-naphtol in Ggw. der Di- und Tribromderivate durch einfache Erwärmung der Mischung mit Essigsäure und HNO_3 leicht nachgewiesen werden können.

Wird HNO_3 zu Dibrom-β-naphtol gefügt, welches in Essigsäure suspendiert ist, so entsteht eine klare Lsg., aus der sich nach einiger Zeit Krystalle absetzen, die abfiltriert anfangs weifs sind u. allmählich gelb werden. Wäre diese Verb., was zu erwarten war, u. womit auch die Ergebnisse der Analyse übereinstimmten, ein Nitrat entstanden durch einfachen Ersatz des Hydroxylwasserstoffes durch NO_2, so müfste sie durch Behandlung mit Alkali in die Ausgangssubstanz übergehen, während sich thatsächlich dabei als Hauptprod. *Bromnitronaphtol* bildete. In ähnlicher Weise entstehen aus Brom-, Tri- u. Tetrabrom-β-naphtol, bez. α_1-Nitro-β-naphtol, Dibromnitro-β-naphtol u. Tribromnitro-β-naphtol, in welchen die NO_2-Gruppe sich zweifellos in der α_1-Stellung befindet.

Die Vff. glauben, dafs die Zwischenprodd. Nitrobromketoderivate seien, analog den Dichlorketoverbb. von ZINCKE, u. dafs die Elemente der HNO_3 sich zuerst zum Bromnaphtol addieren:



Die Theorie, dafs die Entstehung solcher Additionsverbb. immer der Bildung von Nitroverbb. vorangeht, giebt für eine grofse Anzahl von Thatsachen die bisher fehlende Erklärung. Die den Paraffinen u. ihren Derivaten abgehende Möglichkeit, Additionsverbb. zu geben, erklärt ihre Unfähigkeit, in Nitroverbb. überzugehen. Auch die von NÖLTING hervorgehobene Entstehung von *Phenolen* bei Nitrierung von *KW-stoffen* erklärt sich durch diese Annahme, indem die Rk. danach verläuft:



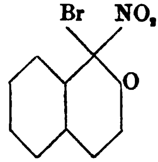
so dafs die Additionsverb. unter Verlust von W. in das Nitroderivat, unter Verlust von HNO_2 in das Phenol übergeht. Die Zufügung von H_2SO_4, die die Ausbeute an den Nitroprodd. vermehrt, wirkt nicht nur dadurch, dafs sie die HNO_3 konzentriert erhält, sondern auch dadurch, dafs sie die Abspaltung von W., also die Entstehung der Nitrokohlenwasserstoffe auf Kosten der Phenole begünstigt. Die harzigen Prodd. endlich, die oft bei der Nitrierung von Phenolen in grofsen Mengen entstehen, sind Prodd. des Zusammentritts der Additionsverbb. oder der aus ihnen ursprünglich entstehenden Ketoverbb.

Solche harzige Körper entstehen nicht, wenn Sulfosäuren mit HNO_3 behandelt werden, wobei die Gruppe HSO_3 durch die NO_2-Gruppe ersetzt wird; mit Hilfe dieser Rk. ist es in manchen Fällen möglich, Nitroverbb. darzustellen, die durch die direkte Einw. von HNO_3 nicht erhalten werden können. Dies ist der Fall, weil die zuerst entstandene Additionsverb. leicht in H_2SO_4 u. das Nitroderivat zerfällt:

$$:C(OH).C(SO_3H): + HO.NO_2 = .C(OH)_2.C(NO_2)(SO_3H).$$
$$= :C(OH).C(NO_2): + HO.SO_3H.$$

(LChS. [21/5.*]; ChN. **63**. 295—96.) BODLÄNDER.

Henry E. Armstrong u. **E. C. Rossiter**, *Eine neue Methode der Darstellung von Nitroderivaten u. der Gebrauch von Stickstoffdioxyd als Nitrierungsmittel.* Bei der Einw. von HNO_3 auf die Bromderivate des β-Naphtols entstehen durch Ersatz von Brom durch die Nitrogruppe Nitroderivate des β-Naphtols. Da diese sich nur bilden können, indem aus der nebenstehenden Zwischenverb. Brom entfernt u. Wasserstoff zur CO-Gruppe addiert wird, so kann die einfache Behandlung mit HNO_3 nicht die beste Ausbeute an den Nitroderivaten geben. Fast die theoretische Ausbeute wurde erhalten, als die Additionsverb. mit SO_2 behandelt wurde.

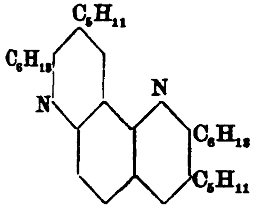


Die Vff. haben sodann geprüft, ob NO_2 zu ungesättigten Verbb. sich addiere, u. ob dann aus diesen Additionsverbb. durch Entziehung von HNO_2 die Nitroderivate der behandelten Körper erhalten werden könnte. In der That erhielten die Vff. aus β-Naphtol 75% von dessen Gewicht an Nitro-β-naphtol, u. dasselbe zeigte sich beim α-Naphtol. Die als Zwischenprodd. auftretenden Additionsverbb. sind in einzelnen Fällen so unbeständig, dafs sie sich von selbst zersetzen. So bildet Phenol sofort ein Gemenge von o- u. p-Nitrophenol. (LCh. [21/5.*]; ChN. **63**. 296.) BODLÄNDER.

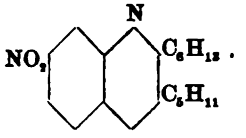
W. v. Miller, *Zur Abhandlung von Hugo Schiff und Vanny: Über fluoreszierende Derivate aromatischer Diamine* (**89**. II. 916). Da HUGO SCHIFF u. VANNY in ihrer Arbeit zu Resultaten gelangten, welche fast alle seit Auffindung der Chinaldinsynthese auf diesem Gebiete festgestellten Thatsachen in Frage stellen, unternahmen es auf Veranlassung des Vfs. GERDEISSEN u. NIEDERLÄNDER, die Einwirk. von Aldehyd u. Önanthol auf m-Phenylendiamin nochmals durchzuführen. Hierbei zeigte sich, dafs fast das ganze experimentelle Material von HUGO SCHIFF u. VANNY über diese Synthesen falsch ist u. auch ihre Annahmen über die Stellung der Alkyle in den betr. Phenantrolinen unrichtig sind. Acetaldehyd u. Önanthol zeigen vielmehr in ihrer Einw. auf m-Phenylendiamin dieselbe Gesetzmäfsigkeit wie bei den bisher studierten Chinaldinsynthesen. — Resultate von F. GERDEISSEN: 1. Önanthol liefert bei der Kondensation mit m-Phenylendiamin *αα-Dihexyl-ββ-diamylphenanthrolin*, $C_{34}H_{52}N_2$ (F. 50—51°, schneeweifse Nadeln aus A., ll. in Ä., Bzl. etc.) von der Konstitution (I) u. dessen Hydroprod. (letzteres als Benzoylverb. nachgewiesen). Derivv. des Phenanthrolins: a. *Platindoppelsalz*, $C_{34}H_{52}N_2.2HCl.PtCl_4 + 2H_2O$ (F. 201 bis 210° unter Zers., orangegelbes Krystallpulver aus A. mit etwas HCl u. $PtCl_4$); b.

Pikrat, $C_{24}H_{32}N_2.C_6H_2(NO_2)_3OH$ (F. 104°, hellgelbe Nädelchen aus A.). Da nun m-Nitranilin sich mit Önanthol zu m-Nitro-α-hexyl-β-amylchinolin (II):

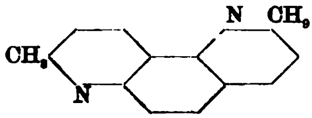
I



II



III



(F. 53°, weifse Nädelchen aus A.) kondensiert, u. nach der Reduktion des Nitroprod. zu *m-Amido-α-hexyl-β-amylchinolin*, $C_{20}H_{30}N_2$ (F. 68—69°, fast schneeweifse Krystallmasse aus PAe.), dieses durch weitere Kondensation mit Önanthol eine Base (F. 50—51°, weifse Nädelchen) liefert, welche mit der aus Phenylendiamin direkt erhaltenen identisch ist, so ist der Beweis für deren Konstitution (I s. o.) ($\alpha\alpha$-Dihexyl-$\beta\beta$-diamylphenanthrolin) geliefert. — Resultate von Th. Niederländer: m-Phenylendiaminchlorhydrat kondensiert sich mit Paraldehyd u. konz. Salzsäure bei 110—160° zu dem *Dimethylphenanthrolin* (III) (F. 76—78°, resp. wasserfrei F. 97—98°, farbl. Nadeln aus PAe., ll. in A., Ä., Bzl., swl. in k. W.). Ein Hydroderivat konnte hierbei nicht nachgewiesen werden. Der Beweis für die α-Stellung der Methyle wurde dadurch erbracht, dafs die durch Chinaldinisieren von m-Amidochinaldin erhaltene Phenanthrolinbase mit der aus m-Phenylendiamin u. Aldehyd gewonnenen identisch war. (B. **24**. 1729—45. 8/6. [22/5.] München. Chem. Labor. der techn. Hochschule.)

Wachter.

P. Cazeneuve, *Violetter Farbstoff aus Morphin.* Vf. hat die Einw. des p-Nitrosodimethylanilins, welche bei Phenolen u. aromatischen Aminen zu Indophenolen u. Safraninen führt, auf Morphin untersucht. Man erhält dabei einen violetten Farbstoff, der weder ein Indophenol, noch ein Safranin ist, aber zu der Gruppe der Azine oder Indamine zu gehören scheint. Man läfst am Rückflufskühler in methyl- oder äthylalkoh. Lsg. Morphin mit dem Chlorhydrat des p-Nitrosodimethylanilins in nahezu äquimolekularen Verhältnissen 100 Stdn. lang kochen, wobei die Fl. nach u. nach eine rotbraune Färbung annimmt. Gleichzeitig entsteht ein krystallinischer Nd., der aus sd. A. umkrystallisiert wird. Derselbe bildet grünliche Nadeln, die sich mit konz. Salzsäure rot färben u. bei 220° erweichen. Alle Eigenschaften stimmen mit denen des Tetramethyldiamidoazobenzols zusammen, welches die Formel $(CH_3)_2N C_6H_4.N{=}N.C_6H_4.N(CH_3)_2$ besitzt. Die alkoh. Fl., aus welcher sich dieser Nd. abgeschieden hat, wird zur Trockne verdampft. Aus dem Rückstande zieht sd. W. einen intensiv violetten Farbstoff aus, welcher durch Amylalkohol in einen violetten, im Amylalkohol l., u. einen blauen, in wss. Lsg. bleibenden Farbstoff zerlegt wird. Der in Amylalkohol l. Teil liefert das Chloroplatinat, $PtCl_4.2HCl{<}^{C_6H_4.N(CH_3)_2}_{C_{17}H_{19}NO_4}$. Der Farbstoff selbst ist amorph, l. sich in W. u. wird aus dieser Lsg., wie viele Farbstoffe, durch Kochsalz abgeschieden. Die Ausbeute ist gering. (BPar. [3.] **5**. 857 bis 863. 5/6.)

Sachsse.

F. Günsburg, *Pseudoephedrin.* Das in Ephedra vulgaris neben dem Ephedrin vorkommende zweite Alkaloid, Pseudoephedrin, ist wie jenes ein Mydriatikum. Bereits 15 Minuten nach Instillation 10%ig. Lsg. ruft Pseudoephedrin an Menschen, Hunden, Katzen, Kaninchen, ohne dafs Allgemeinerscheinungen zur Beobachtung gelangten, starke, in einzelnen Fällen fast 50% der normalen Pupillenweite betragende Erweiterung der Pupille hervor. Die Mydriase beruht auf Sympathikuserregung, u.

zwar kombiniert sich eine schwache zentrale mit einer stärkeren peripheren Sympathicuserregung. Die Okulomotoriusendigungen, sowie die glatte Muskulatur selbst werden, wie Verss. an den nach Pseudoephedrin mit Pilocarpin u. Physostigmin behandelten Kaninchen lehren, vom Pseudoephedrin nicht betroffen. Ebenso wenig ist eine Schädigung des Adaptations- u. Akkommodationsvermögens (am Menschenauge) anzunehmen. An diese Mitteilung knüpfen sich die von FILEHNE gemachten Bemerkungen über die Konstitution des Pseudoephedrins, über welche bereits früher (**91.** I. 881) referiert wurde. (VAr. **124.** 75; Cm. 1891. 445. 13/6.) SACHSSE.

Paul Robert Liechti, Das *Mangostin*. Diese Substanz wurde zuerst von W. SCHMID im J. 1855 aus den Fruchtschalen der Garcinia Mangostana, einer in Indien einheimischen Clusiacee, dargestellt. Vf. hat diese Unters. wiederholt. Das Mangostin ist ein in hellgelben, feinen Blättchen krystallisierender Körper ohne Geruch u. Geschmack, mit dem F. 167,5°. Dasselbe ist in A., Ä., Chlf. u. Eisessig ll., swl. in Bzl., unl. in W. u. PAe. Ferner l. es sich etwas in Tannin- u. Boraxlsg., u. leicht in Ätzalkalien. Eine alkal. Mangostinlsg. fluoresziert grünlich u. l. frisch gefälltes Eisenhydroxyd mit tief rotbrauner Farbe. Die Lsgg. von edlen Metallen (Au, Ag, Pt) werden durch Mangostin reduziert. Die Auflösung in verd. A. reagiert neutral, färbt sich mit verd. Eisenchlorid grünlichschwarz u. wird durch Bleiessig gefällt. Die Formel des Mangostins ist $C_{20}H_{22}O_5$, beim vorsichtigen Schmelzen desselben mit Ätzkali entsteht Baldriansäure. Bei Behandlung des Mangostins mit Na-Amalgam erhält man einen rotbraunen Körper von derselben Zus., den Vf. *Isomangostin* nennt. Diese Verb. l. sich in A. u. Ä. mit bräunlichgelber, in verd. Alkalien mit schön rötlichbrauner Farbe. Diese Lsg. zeigt eine schöne grüne Fluoreszenz, die beim Erwärmen nicht verschwindet. Die nicht alkal. Lsg. fluoresziert nicht. Das Absorptionsspektrum der fluoreszierenden, im durchfallenden Lichte rötlichen Lsg. fällt mit dem einer Lsg. von Tetrabromfluoresceïnkalium in Weingeist ziemlich zusammen u. zeigt ein starkes Band zwischen E u. b u. ein schwaches Band auf F. Das Mangostin bildet bei der Einw. von Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat ein in schönen Nadeln krystallisierendes Acetat, das bei 124—125° schm. Bei der Behandlung der *Gambogiasäure* mit Salpetersäure wird ein krystallinischer, gelber Körper erhalten, welcher nach SCHMIDT alle Eigenschaften des Mangostins zeigt. Vf. kann indessen diese Angabe nicht bestätigen. (SchwW. **29.** 228—29. 12/6. Bern. Pharmaz. Inst.)
SACHSSE.

Agrikulturchemie.

T. Leone u. **O. Magnanimi**, *Nitrifikation des organischen Stickstoffes.* Vff. teilen Verss. mit, durch welche sie bestimmt haben, wieviel von dem organischen Stickstoffe schließlich als Salpetersäure wiedergefunden wird. Die Verss. wurden mit Lsgg. von Nährstoffgelatine ausgeführt, welche bei einer Temperatur von ca. 32° sich selbst überlassen wurden. Nach Verlauf von 45 Tagen war die Umwandlung vollständig, alles Ammoniak u. alle salpetrige Säure war verschwunden u. von N-haltigen Prodd. war in der Fl. nur Salpetersäure vorhanden. Der Stickstoff derselben betrug nur ca. $^4/_5$ des ursprünglich als Gelatine angewandten Stickstoffes, der Rest war entweder während der Nitrifikation im freien Zustande entwichen oder als nicht nitrifikationsfähiger organischer N zurückgeblieben. (RAL. **7.** 425—27. [10/5.*].)
SACHSSE.

R. Warington, *Nitrifikation* IV (vgl. **90.** I. 774). Es gelang, aus Wiesenboden durch Züchtung in einer mit Calciumcarbonat versetzten Salmiaklsg. Organismen zu erhalten, die NH_3 zu salpetriger Säure oxydieren u. auf Nitrite keinen Einfluß ausüben. Sie bilden salpetrige Säure in Lsgg. von Asparagin, Milch, Urin u. Harnstoff;

Calciumnitrat reduzieren sie nicht zu Nitrit. In diesen Lsgg. oder in Fleischbrühe rufen sie keine Trübung hervor. Für ihre Ernährung brauchen sie keine organische Substanz, und sie assimilieren Kohlenstoff aus Carbonaten. Die Ggw. von Calcium- oder Natriumdicarbonat u. Calciumacetat begünstigt, die von Natriumcarbonat hindert die Nitrifikation. Die zur Zersetzung der Carbonate nötige Energie entnehmen die Organismen der Oxydationswärme des NH_3. Die Organismen sind fast kreisrunde Körperchen von bis 1,0 μ Länge oder ovale Kokken von mehr als 1,0 μ Länge.

Der Organismus, der Salpetersäure bildet, wächst in Lsgg. von Kaliumnitrit, die von organ. Substanzen frei sind. Natriumcarbonat begünstigt, Natriumdicarbonat verhindert die Wirkung. In ammoniakalischen Lsgg. vermag der Organismus weder Nitrit, noch Nitrat zu bilden u. die Ggw. von NH_3 verhindert auch die Umwandlung von Nitrit in Nitrat. Die Isolierung des Nitrate bildenden Organismus gelang noch nicht völlig; doch scheint er dem Nitrite bildenden ähnlich zu sein. — Im Ackerboden scheint die Nitrifikation durch beide Organismen getrennt zu erfolgen, indem erst aus NH_3 Nitrit und dann aus diesem Nitrat gebildet wird. (LChS. [21/5.*]; ChN. **63.** 296—97.) BODLÄNDER.

E. Wollny, *Verhalten der atmosphärischen Niederschläge zu Pflanze und Boden.* Die Durchfeuchtung der einzelnen übereinander lagernden Schichten ist während des Wasserzuflusses aus der Atmosphäre eine andere, als nach dem Aufhören desselben. Der Wassergehalt der Vegetationsschicht nimmt von oben nach unten zu, sobald die Abwärtsbewegung des in den Boden eindringenden W. aufgehört hat, die Durchfeuchtung der einzelnen, übereinander gelagerten Schichten verhält sich während des Nd. u. so lange sich das W. nach unten bewegt auf umgekehrte Weise. Was den Einflufs der Niederschlagsmenge auf die Durchfeuchtung des Bodens anbetrifft, so ergeben sich, wenn auch im allgemeinen die Feuchtigkeit des Bodens mit der Menge des zugeführten W. steigt u. fällt, mannigfache, von der physikalischen Beschaffenheit des Bodens bedingte Unterschiede. Von fast gröfserer Bedeutung erweist sich die Häufigkeit des Nd. für die Versorgung des Erdbodens. Die Verdunstungsmenge war bei gleicher Niederschlagshöhe um so gröfser, u. demgemäfs gingen für die Durchfeuchtung des Bodens um so gröfsere Wassermengen verloren, je häufiger die Zufuhr erfolgt, d. h. je gröfser die Zahl der Regentage ist.

Die gröfste Durchfeuchtung bis in gröfsere Tiefen findet im bebauten Lande vornehmlich während der kälteren Jahreszeit statt, dagegen geht während der wärmeren Jahreszeit der Feuchtigkeitsgehalt des Landes infolge des starken Verbrauches durch die Pflanzen zurück u. unterliegt grofsen Schwankungen. Die Durchfeuchtung des bebauten Kulturlandes ist vornehmlich abhängig von der Verdunstung der Pflanzen. Man kann die Beobachtung machen, dafs die Vegetation in der Mehrzahl der Fälle nachteilig beeinflufst wird, wenn der Wasserzuflufs aus der Atmosphäre während der kälteren Jahreszeit unzureichend ist. Die Niederschlagsmenge in diesem Zeitabschnitte ist sonach meist ebenso mafsgebend für die Erntehöhe, als jene während der Vegetationszeit. Im nackten Boden steigen u. fallen die Sickerwassermengen mit den Niederschlagsmengen, im bebauten Boden werden dieselben infolge der Pflanzenverdunstung aufserordentlich vermindert. (Forsch. auf d. Geb. d. Agrikulturphys. **14.** 138—61; Bied. **20.** 364—69. Juni.) SACHSSE.

E. Wollny, *Die Permeabilität des Bodens für Wasser.* Thon (Kaolin) u. Humus (Torf) sind für W. fast vollständig undurchdringlich, Quarz u. Kalk zeigen im feinkörnigen Zustande (0,01—0,071 mm) ein ähnliches Verhalten, obwohl unter sonst gleichen Umständen die durch die letzteren Bodenarten filtrierenden Wassermengen nicht unbeträchtlich gröfser sind als bei Thon und Humus. Man wird daher das Quellungsvermögen der letzteren mit zur Erklärung heranziehen müssen. Die Permeabilität des Bodens für Wasser steigt in dem Grade, als der Korndurchmesser

zunimmt. Die Filtrationsgeschwindigkeit des Gemisches der verschiedenen Kornsortimente nähert sich derjenigen des feinsten Materiales. Die durch den Boden tretenden Wassermengen nehmen mit dem Wasserdrucke zu, aber nicht proportional demselben, sondern in kleinerem Verhältnis, jedoch so, daſs bei gleichmäſsigen Intervallen im Drucke die in den geförderten Wassermengen hervortretenden Unterschiede für das betreffende Material u. für eine bestimmte Schichthöhe konstant sind. Die durch den Boden filtrierenden Wassermengen stehen im umgekehrten Verhältnis zur Mächtigkeit der Schicht, sind dieser aber nur bei den feinkörnigen Bodenarten u. bei höherem Drucke proportional, während sie bei den übrigen Erdarten u. bei geringerem Drucke in einem kleineren Verhältnis zur Schichthöhe stehen, welches in dem Maſse abnimmt, als der Korndurchmesser wächst. Auſser diesen Versuchen wurden vom Vf. noch andere über den Einfluſs der Bodenstruktur angestellt. Es zeigte sich, daſs die Permeabilität des Bodens für W. im krümeligen Zustande beträchtlich gröſser ist als im pulverförmigen, und daſs die unter gleichen Umständen durch den Boden tretenden Wassermengen in dem Grade abnehmen, als das Material zusammengepreſst wird. Steine vermindern die durch den Boden tretenden Wassermengen um so mehr, je gröſser ihre Menge ist. (Forschungen auf dem Gebiete der Agrikulturphys. **14.** 1—28; Bied. **20.** 372—77. Juni.) Sachsse.

Max Barth, *Im Elsaſs gezogene Tabake und Beziehungen zwischen der Qualität des Tabakes und seiner Zusammensetzung.* Die Brennbarkeit des Tabakes wird, wie bereits Nessler gefunden, durch einen reichlichen Gehalt an Chlorverbindungen in empfindlichster Weise beeinträchtigt, durch Kaliverbb., u. zwar namentlich solche mit organischen Säuren, wesentlich erhöht. Daher die Bemühungen, den Abtrittsdünger von der Tabaksdüngung auszuschlieſsen, weil derselbe besonders reich an Kochsalz ist aus den von den Menschen genossenen Nahrungsmitteln. Die Abtrittsdüngung zeigt sich namentlich auf schweren Böden nachteilig, weniger auf leichten Böden, wo das Salz eher ausgewaschen wird. Schwere u. dabei längere Zeit mit Abtrittsdünger oder Pfuhl zu Tabak gedüngt gewesene Böden bezeichnet man mit Bezug auf den Tabak als verseucht, weil es auch ohne direkte Abtrittsdüngung nicht ohne weiteres möglich ist, auf denselben einen gut brennenden Tabak zu erziehen. Zur Entseuchung in diesem Sinne schlug Nessler den Anbau solcher Pflanzen als Vorfrucht zu Tabak vor, welche ein ganz auſserordentliches Aneigungsvermögen für Chlorverbb. besitzen, wie die Rübengewächse. Mit den gröſsten Fähigkeiten zur Aneignung von Chlorverbb. ist der Tabak selbst ausgestattet, so daſs derselbe zur Entseuchung als die beste Vorfrucht für Tabak bezeichnet werden müſste, wenn nicht andere gewichtige Gründe gegen den unmittelbar wiederholten Anbau des Tabaks auf derselben Scholle sprächen. Ein Chlorgehalt des Bodens, der sich der chemischen Nachweisbarkeit entzieht, genügt doch schon, schlecht brennende Tabake zu erzeugen. In jedem Falle ist es gut, wenn man die Kultur von sog. entseuchenden Pflanzen als Vorfrucht zu Tabak entbehren kann, denn die rübenartigen Gewächse sind nicht nur Chlorverzehrer, sondern zugleich Kalifresser u. als solche ungeeignete Vorfrüchte zu Tabak, der selbst einen so sehr groſsen Bedarf an Kali hat. Es läſst sich hiergegen nicht einwenden, daſs man ja den Kaliraub dieser Vorpflanzen in der Düngung wieder ergänzen kann. Denn jene entseuchenden Vorpflanzen, die Rübengewächse, entnehmen ihren Kalibedarf zum groſsen Teile dem allgemeinen Bodenbestand an Kali, und der Tabak verlangt zu seinem Gedeihen nicht nur eine reichliche Kalidüngung, sondern auch im allgemeinen Bodennährstoffkapital einen reichen Kalivorrat, der sich auſser von früheren Düngungen durch allmähliche Verwitterung der kalihaltigen Bodengesteine langsam wieder ergänzt, u. der durch eine unmittelbare Vorfrucht mit gleichen Ansprüchen so lange empfindlich wieder geschwächt wird, als die Verwitterung Zeit gebraucht, das entsprechende Quantum von Kali von neuem l. zu machen. Man bringe daher den Tabak nur alle 3—4 Jahre, in tabaks-

müden Gegenden nur alle 5—7 Jahre auf dasselbe Feld, gebe ihm keine Hackfrüchte oder andere Futtergewächse, sondern Getreide als Vorfrucht, gebe die übliche kräftige Stallmistdüngung entweder zur Vorfrucht, oder wenn der Tabak selbst die Stallmistdüngung erhalten soll, so bringe man sie schon im Herbste auf das Feld, u. nun vermeide man ängstlich die Verwendung aller chlorhaltigen Düngemittel, wie Pfuhl, Abtrittsdünger, Haardünger, Kainit. Bei diesem Verfahren wird aber dem Nährstoffbedürfnis des Tabakes nicht genügend Rechnung getragen, u. es mufs noch eine Hilfsdüngung mit kali- und phosphorsäurehaltigen Düngemitteln im Herbste, mit N-haltigen Düngemitteln im Frühjahre gegeben werden. Zur Ermittelung des Düngerbedürfnisses des Tabakes wurden auf der Versuchsstation Rufach zahlreiche Untersuchung von Rohtabaken ausgeführt, welche auch zu Resultaten über das Abhängigkeitsverhältnis zwischen der Qualität des Tabakes u. seiner Zusammensetzung führten.

Die Brennbarkeit eines Tabaks wird erhöht in erster Linie durch eine reichliche Menge von Kali, besonders durch Kali in Verb. mit organischen Säuren, welche in der Asche sich als Carbonat vorfinden, sodann durch eine zarte Struktur des Blattes; zart sind Blätter mit 150 oder weniger als 150 g Gewicht pro qm trockener Blattfläche, ferner im geringen Grade auch durch reichliche Mengen organischer N-Verbb., insbesondere Nikotin, welches zugleich einen bestimmenden Einflufs auf die Gesamtqualität ausübt, endlich durch einen merklichen Gehalt an Salpeter. Die Brennbarkeit des Tabaks wird benachteiligt vor allem durch reichliche Mengen von Chlorverbb., ferner durch eine grobe Struktur des Blattes, grob sind Blätter mit 200 oder mehr als 200 g Gewicht pro qm trockener Blattfläche, in geringerem Grade durch merkliche Mengen von Ammoniaksalzen, durch hohen Phosphorsäuregehalt, durch Reichtum an Harz, durch viel Kalksalze. Entgegengesetzte Einflüsse können im Tabak sich gegenseitig schwächen, ja der stärkere kann die Wirkung des geringeren auch ganz aufheben. Diese Verhältnisse erschweren oft das Erkennen des Einflusses eines einzelnen Bestandteiles im Tabak, u. man hat daher Studien über das Glimmen an imprägnierten Papieren gemacht. Vf. teilt zahlreiche derartige Verss. mit. (LVSt. **39**. 81—104.) Sachsse.

Atkinson, Woodworth, Gillette u. Bailey, *Anwendung arsenigsaurer Salze zur Vertilgung von Insekten.* In Alabama hat man Schweinfurter Grün u. Londoner Purpur zur Vernichtung des Baumwollwurmes mit günstigem Erfolge angewendet. Ältere Blätter sind empfindlicher gegen die arsenigsauren Salze als junge Blätter, auch je nach ihrer Art zeigen die Pflanzen eine verschiedene Empfindlichkeit. (Bied. **20**. 411—13. Juni.) Sachsse.

F. Müller-Holst, *Die Dauer der Keimung.* Mit Bezug auf die Praxis der Samenkontrolle hat Vf. Verss. angestellt, wie lange man die Samen im Keimbette liegen lassen mufs. Längeres Liegen hat nur in Ausnahmefällen Erfolg, höchstens werden bei mittelmäfsigen Samen einige Prozente gewonnen. Da also dasselbe auch dem Verkäufer keinen oder nur sehr geringen Nutzen bringt, der Samenkontrolle aber lästig ist, so ist es nach Möglichkeit zu vermeiden. (Bied. **20**. 397—99. Juli.) Sachsse.

S. Gabriel, *Der Einflufs des Dämpfens auf den Nährwert der Lupinen.* Durch eine frühere Arbeit (**90**. I. 1067) hat Vf. gezeigt, dafs die Verdaulichkeit der Lupinen durch das Dämpfen bei Hochdruck eine erhebliche Verminderung erfährt, und dafs namentlich auch die Eiweifsstoffe von dieser Verdauungsdepression betroffen sind. Obgleich indes die Differenz in der Eiweifsaufnahme bei den beiden Versuchsreihen mit gedämpften u. nicht gedämpften Lupinen ungefähr 20% des gesamten Futtereiweifses ausmachte, konnte doch ein Unterschied im Nähreffekt beider Fütterungsarten nicht nachgewiesen werden. Der Eiweifsansatz war in beiden Fällen derselbe,

Es macht dies den Schlufs naheliegend, dafs auch die Amidsubstanzen, welche als Prodd. der Einw. gespannter Wasserdämpfe auf Lupineneiweifs entstehen, eine bestimmte Bedeutung für die Ernährung haben. Die angestellten Verss. bieten dieser Vermutung eine kräftige Stütze. Ob indes alle Zersetzungsprodukte des Eiweifses in gleicher Weise an dem Zustandekommen der Nährwirkung teilnehmen, oder ob einzelne derselben eine hervorragende physiologische Rolle spielen, läfst sich zur Zeit nicht beantworten. So viel ist aber sicher, dafs der einzige Amidstoff, von welchem bisher eine eiweifssparende Wirkung mit Sicherheit nachgewiesen ist, das Asparagin u. das ihm nahe verwandte Glutamin hier nicht in Frage kommen kann, da es bei hohen Temperaturen nicht existenzfähig ist. Dagegen kann man annehmen, dafs die Amidsubstanzen der gedämpften Lupinen zum grofsen Teile aus Asparaginsäure u. Glutaminsäure bestehen werden. Den ersten der beiden Stoffe haben Weiske und Schulze bei Gänsen auf seinen Nährwert untersucht, der Erfolg war jedoch vollständig negativ. Das Verhalten der gedämpften Lupinen läfst daher weitere Verss. in dieser Richtung wünschenswert erscheinen. (JLw. **49**. 65—85. 17/5.) Sachsse.

Adolf Mayer, *Schätzung der Heusorten auf analytischem Wege.* Vf. erörtert zunächst die Punkte, welche im Auge behalten werden müssen, wenn es sich darum handelt, den Futterwert der Heusorten auf chemischem Wege festzustellen. Eine gründliche Beantwortung der Frage, wie weit eine Schätzung des Heues nach chemischen Methoden möglich ist, wird erst nach Erledigung vieler Vorfragen möglich sein. Inzwischen erscheinen aber doch schon manche Schlufsfolgerungen auf grund einer vom Vf. mitgeteilten Tabelle möglich, in welcher derselbe Analysen von einigen zwanzig Gräsern u. Riedgräsern aufführt. Folgende Ergebnisse werden namentlich hervorgehoben: 1. Ein u. dasselbe Gras kann je nach Fundort, d. h. also nach Ernährung u. sonstigen Bedingungen eine ziemlich verschiedene Zus. haben. Man kann sogar behaupten, dafs der analytische Bestand einer u. derselben Grasart, unter verschiedenen Umständen erzeugt, weit mehr variieren wird als die Zus. verschiedener Grassorten unter denselben Umständen, oder mit anderen Worten, dafs die Umstände, unter welchen das Gras erzeugt ist, viel mehr mafsgebend sind für dessen Zus. als die botanische Natur desselben. 2. Der Wassergehalt in natürlichem Zustande ist bei Gras, namentlich insofern von Gewicht, als der Schwund der M. bei der Heuwerbung von diesem Punkte abhängig ist. Mit reicher N-Düngung versehenes, in erster Linie z. B. Rieselgras, liefert anscheinend einen viel höheren Heuertrag als später durch Ermittlung des Gewichtes gefunden wird. 3. Die Verdaulichkeit der verschiedenen Gräser kann sehr verschieden sein. 4. Der Widerstand beim Zerkauen, den manche zu alte, bei zu grofser Trockenheit gewachsene oder an u. für sich zähe Grasarten darbieten, mufs sich bei der Fütterung dadurch äufsern, dafs unvollständig zerkleinertes Material hinabgeschluckt wird, wenn es nicht geradezu verschmäht u. in den Krippen gelassen wird. Vf. hat diesen Punkt experimentell zu erörtern versucht, indem er die Rohfaser einmal in dem fein gemahlenen Material, dann in gröberem Material bestimmte. Diese Operation hat einen nicht unwesentlichen Einflufs auf das analytische Resultat. Etwa 2 % im Durchschnitte differiert die Rohfaserbestimmung aus dem feineren u. gröberen Materiale. Ganz ähnlich wird voraussichtlich auch der Einflufs bei der tierischen Verdauung sein.

Auch was die Beurteilung von Heu u. Gras angeht, kann die chemische Futteranalyse nicht mehr als unfruchtbar ausgeschlossen werden, um die botanische Beurteilung einfach dafür an die Stelle zu setzen. Was die Anwendung der chemischen Analyse so erschwert, ist in diesem Falle die grofse Kompliziertheit mit anderen Umständen, bezüglich derer wir indes deutlicher zu sehen beginnen. (JLw. **39**. 107—20. 17/5.) Sachsse.

Th. Pfeiffer, *Einflufs der Beschaffenheit des Wollbestandes auf den Gesamtstoff-*

wechsel des Schafes. Die Beschaffenheit des Wollbestandes macht sich auf den Stoffwechsel des Schafes bei gleichbleibender äufserer Temperatur in folgender Weise geltend. 1. Die CO_2-Produktion erhöht sich in den ersten Tagen nach der Schur nicht unwesentlich, wahrscheinlich infolge von mehr oder weniger unwillkürlichen Bewegungserscheinungen bei den Tieren. 2. Nachdem sich der tierische Organismus an die neuen Verhältnisse, an das Fehlen der Körperumhüllung gewöhnt hat, zeigen sich in den produzierten CO-Mengen vor u. nach der Schur der Tiere keine irgendwie in betracht kommenden Differenzen. 3. Der Stickstoffumsatz erleidet unter dem Einflusse der Schur eine geringe Einbufse, die darin begründet sein dürfte, dafs der Organismus im Anfange nach der Schur eine gesteigerte Fähigkeit zum Ansatze von N in Form von Wolle besitzt. Die Wasserperspiration ist vor der Schur ganz bedeutend gröfser, als nach derselben. (JLw. **39**. 1—16. 17/5. Göttingen. Landw. Vers.-Stat.) SACHSSE.

M. Wilckens, *Fütterungsversuche.* Vf. berichtet über eine ganze Reihe derartiger Verss., welche an nordamerikanischen Versuchsstationen angestellt wurden. (JLw. **39**. 17—35. 17/5.) SACHSSE.

O. Kellner, Y. Kozai u. Y. Mori, *Veränderungen der Futtermittel beim Einsäuern in Mieten.* Nachdem sich in früheren Arbeiten herausgestellt hatte, dafs die Zers. der N-haltigen Bestandteile der Futtermittel in Mieten unter Umständen von einer Bildung von Ammoniak begleitet ist, u. letzteres ganz oder teilweise vor der Analyse während des Trocknens entweicht, hatten Vff. quantitative Verss. ausgeführt, um zu ermitteln, welchen Umfang der auf diese Weise entstehende Verlust annehmen kann. Die Verss. wurden mit N-reichen Leguminosen angestellt u. führten zu dem Ergebnis, dafs, wenn man das beim Trocknen entweichende Ammoniak berücksichtigt, im Sauerfutter sämtlicher N wiedergefunden wird, der im ursprünglichen Futter vorhanden war. Eine Wiederholung dieser Verss. war wünschenswert, weil unterdessen die Resultate der Versuche von anderer Seite (vergl. **90**. II. 456) einer fehlerhaften Kritik unterzogen worden waren. Zur Bereitung des Sauerfutters dienten: 1. Imperata arundinacea, ein hartes, schilfartiges Gras. 2. Italienisches Raigrais von sehr zarter Beschaffenheit. 3. Buchweizen, obere Teile der Pflanze im Stadium der Milchreife. 4. Maulbeerblätter. 5. Blätter einer Turnipsart, welche reich an Salpetersäure waren. Letztere war während des Säuerungsprozesses bis auf Spuren verschwunden. Im übrigen lieferten die Beobachtungen eine vollkommene Bestätigung der früheren Ergebnisse mit Klee, dafs 1. die chemischen Vorgänge während der Säuerung der Futtermittel unter Luftabschlufs keinerlei merkbaren Verlust an N verursachen, sofern das ursprüngliche Material von bestimmbaren Mengen Salpetersäure frei ist, u. dafs 2. beim Trocknen des Sauerfutters zum Zwecke der Analyse Ammoniak entweicht durch Dissociation organischer Ammoniaksalze. Bei nitrathaltigen Futtermitteln übertrifft der N-Verlust denjenigen, der entstehen könnte, wenn nur der N der Salpetersäure verloren ginge. Hieraus darf man schliefsen, dafs die Zerstörung der Salpetersäure, die offenbar mit einer Reduktion beginnt, auch noch andere N-Verbb. in Mitleidenschaft zieht.

Vff. bestimmten ferner die Verdaulichkeit der Futtermittel vor und nach der Säuerung nach dem STUTZER'schen Verfahren. Im allgemeinen hat der Säuerungsprozefs die Löslichkeit des Rohproteïns in den Verdauungsflüssigkeiten nicht ungünstig beeinflufst, in einigen Fällen, in welchen das ursprüngliche Material rohfaserreich u. das darin vorhandene Rohproteïn weniger hoch verdaulich war, sogar merklich gesteigert. Mit den Ergebnissen der Tierversuche, nach welchen die Verdaulichkeit des Rohproteïns während der Säuerung eine beträchtliche Einbufse erleidet, stehen diese Resultate im Widerspruche, was wohl dadurch zu erklären ist, dafs bei der Analyse des Sauerfutters den Verlusten an Ammoniak nicht Rechnung getragen worden ist

Das Trocknen des Sauerfutters vor der Bestimmung der Verdaulichkeit des Rohproteïns erscheint nicht ratsam, da Vff. in zwei von fünf Fällen eine nicht unbeträchtliche Verminderung des Verdauungskoeffizienten als Folge dieser Operation beobachteten. Um den Einfluſs des Säuerungsprozesses auf die Verdaulichkeit der Eiweiſsstoffe zu ermitteln, haben Vff. in dem frischen u. gesäuerten Futter noch den Gehalt an Nichteiweiſsstickstoff bestimmt. Die Zers. der Eiweiſsstoffe während der Säuerung hatte hiernach bei den N-reicheren Futtermitteln (Raigras, Buchweizen u. Turnipsblätter) einen sehr beträchtlichen Umfang angenommen, wogegen sie in dem harten, N-armen Imperata-Gras in nur unbedeutendem Grade erfolgte. Überall, wo die Zers. der Eiweiſsstoffe während der Säuerung in beträchtlichem Umfange erfolgt war, stellte sich auch die Verdaulichkeit des Eiweiſsrestes erheblich niedriger als die der im ursprünglichen Futter vorhandenen Eiweiſsstoffe. Eine Ausnahme von dieser Regel scheinen die N-armen Futtermittel zu bilden, deren eiweiſsartige Substanzen in nur geringem Grade der Zers. anheimfallen. In diesen werden die Eiweiſsstoffe den Verdauungsflüssigkeiten zugänglicher gemacht und zeigen nach der Säuerung einen höheren Grad der Verdaulichkeit, als vor derselben. (LVSt. **39.** 105—14. Tokio. Agrikulturchem. Inst.) SACHSSE.

Joh. Siedel, *Gehalt an Fett und Trockensubstanz der Milch einiger Gebirgsschläge.* Die Kühe gehörten der Pinzgauer, der Mürzthaler u. der Murbodener Rasse an. Vf. erkennt den Wert der Murbodener u. Mürzthaler Rasse als Milchvieh in jeder Weise an, weist im übrigen aber auf die ganz besonders befriedigenden Resultate der Pinzgauer Kühe hin, deren Milchertrag unter den obwaltenden Umständen auſserordentlich günstig genannt werden muſs, zumal sich diese Rasse noch durch ihre Frühreife, Schwere u. besonders hohe Mastfähigkeit auszeichnet. (Wiener landw. Ztg. **41.** 166; Bied. **20.** 393—94. Juni.) SACHSSE.

C. A. Goessmann, *Fütterungsversuche mit Milchkühen.* Die Verss. wurden unternommen, um die Wirk. eines nach einem neuen Verfahren hergestellten Leinsamenmehles (New Process Linseed Meal) im Vergleiche mit dem nach dem älteren Verfahren gewonnenen Leinsamen-Ölkuchenmehle (Old Process Linseed Oilcake-Meal) auf Menge u. Güte der Kuhmilch festzustellen, wenn das Fett jedesmal in solchen Mengen in den Futterrationen enthalten war, als dem sonst für Milchkühe üblichen Futter entspricht. Das neue Futtermittel wird nach einem neuen, nicht weiter bekannten Verfahren von der Cleveland-Co. hergestellt. Es ist ausgezeichnet durch eine sehr weitgehende Entfernung des Öles u. wird unzweifelhaft unter Einw. von Wärme gewonnen, während das ältere Futtermittel als die durch einfaches Pressen von der Hauptmenge ihres Öles befreiten Samen zu betrachten ist. Ein Hauptunterschied liegt ferner noch in dem mehr oder weniger vorgeschrittenen Grade der Reife der zur Fabrikation benutzten Samen. Als Resultat der Verss. stellte sich heraus, daſs bei den dermaligen Preisen beide Arten Leinsamenkuchen jedes andere Futtermittel ersetzen können, ohne daſs dadurch eine wesentliche Änderung in bezug auf den finanziellen Erfolg herbeigeführt wird. Bei dem neuen Präparate stellen sich die Kosten für die Milcherzeugung etwas geringer, u. der bei seiner Fütterung erzeugte Dünger hat einen etwas höheren Wert, als dieses bei dem alten Präparate der Fall ist. Dieser Vorzug wird indessen ziemlich wieder aufgehoben durch das etwas gröſsere Milchquantum, das mit dem alten Futtermittel erzielt wird. (Bied. **20.** 390—92. Juni.) SACHSSE.

Behrend, *Zusammensetzung der frischen Biertreber.* Bei der Bewertung der Biertreber als Futtermittel kann die Annahme von Durchschnittszahlen, welche bei vielen anderen Futtermitteln zulässig ist, unter Umständen eine ungenügende Garantie bieten, da die Zus. der Treber innerhalb gewisser Grenzen schwankt, je nachdem die Bedingungen, unter welchen sie beim Brauereibetriebe erhalten werden,

schwanken. Von den Faktoren, welche auf Quantität u. Qualität der Treber von Einfluſs sind, ist zunächst einer sicher, das Malz. Vf. arbeitete mit zwei Malzen, einem hoch abgedarrten für bayrische Biere u. einem niedrig abgedarrten für Pilsener Biere. In zweiter Linie kann die Braumethode von Einfluſs auf die Zus. der Treber sein. Vf. arbeitete nach der bei uns vorherrschenden Dekoktionsmethode. Ferner zog Vf. noch zwei andere Faktoren in Betracht, nämlich erstens die mehr oder weniger weit getriebene Auslaugung des Malzes beim Anschwänzen, u. zweitens die gröbere oder feinere Malzschrotung. Von besonderem Interesse an den Resultaten, welche Vf. in zahlreichen groſsen Tabellen niedergelegt hat, ist der Einfluſs verschieden weit getriebener Auslaugung auf die Zus. der Treber. Es scheint hiernach, als ob bei lange fortgesetztem Auslaugen zuletzt nur solche Stoffe ausgewaschen werden, welche man unter der Bezeichnung der N-freien Extraktstoffe zusammenfaſst, hauptsächlich die l. Kohlehydrate. Diese waren bei schwacher, gegenüber starker Auslaugung in den Trebern in groſser Menge vorhanden, wogegen z. B. die in W. unl. Rohfaser bei starker Auslaugung prozentisch mehr hervortreten muſs. Auch diejenigen Mengen Rohproteïn, welche überhaupt ausgewaschen sind, scheinen meist gleich bei den ersten Nachgüssen mit in die Würze überzugehen, denn die stark ausgelaugten Treber zeigen in ihrer Trockensubstanz, in ähnlicher Weise, wie dies bei der Rohfaser der Fall ist, einen prozentisch höheren Gehalt an Rohproteïn, als die schwach ausgelaugten. In direktem Zusammenhange hiermit steht das Nährstoffverhältnis, also das Verhältnis von Rohproteïn zu den N-freien Extraktstoffen, welches naturgemäſs ein um so engeres werden muſs, je weiter die Auslaugung der Treber getrieben wird. Eine weit getriebene Auslaugung vermehrt also nicht nur die absolute Menge von Extraktstoffen in der Würze, also die Extraktausbeute, sondern auch die prozentische Menge von wertvollen Proteïnsubstanzen in den Trebern.

Die Verss. haben ergeben, daſs die Stickstoffsubstanz in den Trebern fast ausschlieſslich aus wahrem Proteïn besteht. Der N in Form nicht eiweiſsartiger Stoffe, welcher bei den beiden Malzproben 13,9 u. 18,0% des Gesamtstickstoffes ausmachte, wird durch den Würzegewinnungsprozeſs fast vollständig aus den Trebern ausgelaugt. Dasselbe gilt von den in W. ll. Kaliverbb. Rohfett bleibt neben dem Proteïn in gröſster Menge in den Trebern, auch die Phosphorsäure bleibt in denselben bis zu 60%. Es ist klar, daſs die übrigen, nicht in den Trebern gefundenen Bestandteile nicht alle in das Bier übergehen. Es sind noch eine Reihe von Ausscheidungen mit in Rechnung zu ziehen, so z. B. das Kühlgelager u. diejenigen Stoffe, welche die Hefe zu ihrer Vermehrung bei der Gärung braucht. Auch ist der „Bodenteig“ noch in Betracht zu ziehen. Obwohl derselbe in der Praxis mit zu den Trebern kommt, hat ihn der Vf. nicht mit den Trebern gemeinsam untersucht. Die Menge des Teiges war eine geringfügige, u. Vf. glaubt daher, daſs dieser Umstand seine Ergebnisse nicht nennenswert beeinträchtige. Nach der Analyse besteht der Bodenteig im wesentlichen aus den feinsten stärkemehlreichsten Partikeln des Malzschrotes, welche sich beim Einmaischen unter dem Läuterboden ansammeln u. sich der Verzuckerung entziehen. (WBr. 8. 669—73. 12/6.) SACHSSE.

P. Baessler, *Untersuchung von Süſsfutter aus Buchweizen.* Der im Stadium des Abgeblütseins, also der Fruchtbildung befindliche Buchweizen wurde im Anfange des Septembers sofort nach dem Mähen zur Preſsfeime aufgestapelt. Das gegen Ende November entnommene Preſsfutter war von dunkelbrauner Farbe u. angenehm aromatischem Geruche. Prodd. der Futtersäuregärung machten sich nicht bemerklich. Die Struktur des Rohmateriales zeigte sich vollkommen erhalten. Bei der Unters. ergab sich: I Buchweizen, frisch gemäht, II Trockensubstanz, III frische, dem Feime entnommene Substanz, IV Trockensubstanz der letzteren:

Trockensubstanz	I	II	III	IV
Wasser	73,57	—	68,15	—
Trockensubstanz	26,43	—	31,85	—
Hierin Asche	2,37	8,97	2,34	7,35
Rohfett	0,70	2,65	0,72	2,26
Rohproteïn	1,84	6,96	1,87	5,87
Rohfaser	6,20	23,46	7,93	24,90
N-freie Extraktstoffe	15,32	57,96	18,99	59,62
Gesamtstickstoff	0,294	1,112	0,299	0,939
N in Form von Eiweifs	0,238	0,901	0,225	0,706
N in Form von Nichteiweifs	0,056	0,211	0,074	0,233

Unter Berücksichtigung des Umstandes, dafs 100 Tle. des der Presse übergebenen Grünfutters etwa nur 70—80 Tle. Ensilage geben, berechnen sich ganz bedeutende absolute Verluste an Nährstoffen. (Wochenbl. der Pommerschen ökonom. Gesellsch. 1890. 127; Bied. **20**. 311—12. Mai.) SACHSSE.

Mineralogische und geologische Chemie.

K. Futterer, *Die Ganggranite von Grofssachsen und die Quarzporphyre von Thal im Thüringer Walde.* Die schieferig struierten Ganggesteine von Grofssachsen im südwestlichen Odenwalde mit ihrem zum Teil auffällig gneifsartigen Habitus sind schon längere Zeit bekannt. Auch die Quarzporphyre von Thal mit ihren deutlichen Streckungserscheinungen waren mehrfach Gegenstand der Unterss. Vf. vergleicht beide Gesteine miteinander u. findet, dafs die Parallelstruktur Folge intensiver Druckwirkungen ist. Die Ganggranite von Grofssachsen bilden im Granit, bez. Syenit aufsetzende, 2—3, selten bis 6 m mächtige, annähernd parallel WNW—OSO streichende Gänge eines feinkörnigen bis dichten, biotitführenden Granites von etwas granitporphyrartigem Habitus. Die Grundmasse hat eine zuckerkörnige Beschaffenheit, Biotit ist zu Flasern u. Flecken angereichert. Die Quarze zeigen alle Übergänge von eben beginnender Deformierung bis zu vollendeter linearer oder scheibenartiger Ausquetschung. Zonen von Flüssigkeitseinschlüssen gehen durch die Quarztrümer ohne Unterbrechung hindurch, so dafs man annehmen mufs, die Flüssigkeitseinschlüsse seien in vorliegenden Falle jünger als die Quarze. An den beiden in der Streckungsrichtung gelegenen Seiten der Quarzeinsprenglinge befinden sich zuweilen flach konische, im Durchschnitt dreiseitige Räume, deren Basis am Quarzkorne und deren Spitze in der Streckungsaxe liegt; dieselben sind durch körnige Neubildungen von Quarz ausgefüllt. Die Druckwirkungen sind an den Feldspäten weniger auffällig, doch hängt vielleicht der Übergang des Orthoklas in Mikroklin in den porphyrischen Einsprenglingen mit Druckäufserungen zusammen; die accessorischen Plagioklase sind zum Teil zerbrochen oder lamellar verbogen. Merkwürdiger Weise ist die schieferige, bez. stängelige u. gestreckte Struktur dieser Ganggesteine immer genau parallel zur Gangfläche orientiert, und rechtwinklig dazu fast ausnahmsweise eine hervorragend dünnplattige Absonderung entwickelt. — Die Quarzporphyre von Thal bilden Lager u. Gänge im Glimmerschiefer. Auffallend ist die ausgezeichnete Längsstreckung der Porphyre in den Grenzteilen zum Glimmerschiefer, die da um so deutlicher wird u. gewissermafsen durch die ganze Gangmasse hindurchgeht, wo der Porphyr schmale, rings von Glimmerschiefer umgebene, von der Hauptmasse abgequetschte Lagen bildet. Der gequetschte Porphyr zeigt deutliche Spaltbarkeit u. zerfällt in holzscheitartige Stücke. In allen Lagern u. Gängen auch dieses Gebietes ist die Orientierung der Streckung eine konstante und besitzt bei schwebender Lage ein

Streichen von SW—NO. Der äufsere Habitus der wenig veränderten Gesteine gleicht jenen der gewöhnlichen Quarzporphyre; dihexaëdrische Quarze u. Feldspäte bilden häufige Einsprenglinge. In geprefsten Teilen des Ganges nehmen die Quarze undulöse Auslöschung oder eine Art Bänderung an, zerfallen in Körneraggregate die gestreckt sind, oder zerspalten in der Streckungsrichtung in längliche Splitter. Der Grad der Zertrümmerung u. die Häufigkeit der körnigen Quarzaggregate, die auch mehr oder weniger reichlich mit Quarzneubildungen durchsetzt sind, stehen in direktem Verhältnis zur Streckung, so dafs da, wo diese am deutlichsten ist, porphyrische Quarze überhaupt nicht mehr vorkommen. Die Feldspäte bilden isometrische Krystalle und sind vorwiegend Orthoklas. In den geprefsten Teilen stellt sich Mikroklingitterung ein, die um so deutlicher wird, je stärker die Pressung sich äufserte; die Feldspäte sind oft zerbrochen, die Bruchstücke hintereinander verschoben, durch Neubildungen von Quarz u. Feldspat verkittet; die eigentliche Grundmasse dringt nicht dazwischen ein. Vielfach bilden die Feldspatkrystalle Widerlager, um welche herum angrenzende Quarzkrystalle ausgequetscht wurden. Die Grundmasse der geprefsten Porphyre weist reichliche Entwickelung von Sericit auf, in den ganz schieferigen Teilen besteht sie nur noch aus Sericit u. Quarz u. so steht auch die Quantität der Sericitneubildung in direktem Verhältnisse zur Pressung.

Von den hier folgenden Analysen bezieht sich 1. auf einen feinkörnigen Ganggranit von Grofssachsen (Analyt. Phookan); 2. auf ein grobkörnigeres Gestein, Gangmitte eines mächtigeren Ganges von ebenda (Dieckmann); 3. auf ein gneifsartiges Ganggestein vom Staudenbühl bei Grofssachsen (Beckmann). Die chemische Zus. dieser Gesteine ist eine überaus konstante u. gleicht jener normaler Biotitgranite. Analyse 4 u. 5 (vom Vf.) bezieht sich auf die beschriebenen Thüringer Porphyre u. zwar 4 auf möglichst wenig verändertes, 5 auf stark geschiefertes Gestein. Die Abnahme der Alkalien u. Zunahme von W. in 5 erklärt sich aus Umbildung des Feldspates in Sericit u. Quarz.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O
1.	76,56	12,75	0,21	0,61	0,46	0,14	4,85	3,38	0,68
2.	76,91	12,52	0,45	1,04	0,75	0,32	3,50	3,21	0,72
3.	74,82	13,63	0,97	0,83	0,87	0,08	4,81	3,03	0,82
4.	76,03	11,76	1,99	—	0,45	0,27	5,61	3,36	0,63
5.	76,07	14,10	1,57	—	0,28	0,33	3,77	1,83	2,13.

(Mitt. d. Bad. geol. L. A. II. 1—47. Heidelberg 1890.) Sauer.

A. Sauer, *Der Granitit von Durbach im nördlichen Schwarzwalde und seine Grenzfacies von Glimmersyenit (Durbachit).* Gegenstand dieser Unters. ist der südwestliche Teil des grofsen, zwischen Murg- u. Kinzigthale sich ausdehnenden nordschwarzwälder Granitmassives. Das Hauptgestein ist normaler Granitit, der randlich in eine bis 700 m mächtige Zone von einem eigentümlichen Glimmersyenit übergeht. Der Biotit des Granitits ist ein Lithioneisenglimmer, der dem Gestein einen grobporphyrischen Habitus verleihende, bis mehrere Zentimeter grofse Kalifeldspat (Analyse 1) ein eigenartiger Mikroklin mit Gitterstruktur, der nicht, wie der gewöhnliche Mikroklin, sich aus symmetrisch zur M-Trace mit 15° auslöschenden Lamellensystemen zusammensetzt, sondern aus solchen, die parallel oder einseitig mit 15° zu M auslöschen.

Die Bauschanalyse des Granitits findet sich unter 2. Die glimmersyenitische Randfacies nimmt mineralogisch u. chemisch eine Sonderstellung unter den bisher bekannt gewordenen Syenitgesteinen ein, es war deshalb nötig, sie durch besonderen Namen — *Durbachit*, nach dem Gebiete der Verbreitung — auszuzeichnen. Wenn der Durbachit einerseits in chemischer Hinsicht (Analyse 3) durch die Kombination von viel Alkali u. viel alkalischen Erden, neben wenig Kieselsäure u. wenig Thon-

erde, den Ganggesteinen der syenitischen Lamprophyre gleicht, so ist er doch andererseits nach seiner geologischen Erscheinungsform ein echtes Tiefengestein. Er besteht in der Hauptsache aus Orthoklas u. Biotit, letzterer einen grobschuppigen Filz als Grundmasse bildend, in welcher die zahlreichen, bis mehrere Zentimeter grofsen, meist tafelartigen Orthoklase häufig in deutlicher Fluidalstruktur angeordnet liegen. An der Zus. der Grundmasse beteiligen sich aufserdem noch Orthoklas, Plagioklas, Hornblende, Apatit, Titanit, Zirkon, sehr wenig Quarz. Die Hornblende ist schwach bräunlichgrün u. ein charakterist. Übergemengteil. Eine sorgfältig ausgeführte Analyse mit Wasserbestimmung nach Scpöcz ergab einen für Hornblenden auffällig hohen Wassergehalt (Analyse 4), u. die Diskussion der Molekularproportionen, dafs sich an der Zus. dieser Hornblende das in diesem Minerale bisher noch nicht nachgewiesene Silikatmolekül $SiO_2.R_2O_3$ beteiligen müsse. Im Gegensatz zum Granitit fehlt dem Durbachit der Mikroklin vollständig. Beide Gesteine sind aber durch allmähliche Übergänge (Zwischenglieder: hornblendeführender Granitit) geologisch eng verbunden. An anderer Stelle des Massives, wo die Durbachitzone fehlt, nämlich da, wo mächtige Apophysen von Granit abgehen, stellt sich eine Grenzfacies anderer Art ein, u. zwar ein reichlich Pinit (Pseudomorphose nach Cordierit) führender Granitit. Als fernere Bestandteile u. Begleitmassen dieses Granitmassives sind nachgewiesen: endogene, basische, oft recht feinkörnige Einschlüsse, die sich in ihrer Zus. mehr oder weniger Dioriten zuneigen, ferner Aplite, Granitporphyre u. Granophyre (zum Teil reichlich mit Pinit nach Cordierit), endlich Lamprophyre. Sekundäre dynamische Beeinflussungen sind andeutungsweise weit verbreitet, in der glimmersyenitischen Randfacies des Massives aber besonders hochgradig entwickelt, dafs die innerhalb derselben auftretenden Ganggesteine, wie z. B. die Aplite oder die glimmerärmeren schlierenförmig auftretenden Abänderungen des Syenites selbst, so geprefst wurden, dafs gneifsartige Modifikationen, die auch mikroskopisch die prächtigsten Druckerscheinungen in allen Abstufungen erkennen lassen, hervorgingen.

	SiO_2	TiO_2+ZrO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	P_2O	H_2O
1.	64,53	—	19,14	Sp.	—	0,44	—	12,40	2,89	—	0,34
2.	67,70	0,50	16,08	5,26		1,65	0,95	5,78	3,22	—	—
3.	51,05	1,76	14,49	4,16	4,37	5,11	8,16	7,24	1,85	0,70	1,05
4.	54,89	—	1,50	5,06	7,46	12,08	16,01	0,38	0,37	—	2,72.

(Mitt. d. Gr. bad. geol. LA. II. 233—76.) Sauer.

J. J. Sederholm, *Studien über archäische Eruptivgesteine aus dem südwestlichen Finnland.* Das Gebiet besteht aus phyllitischen Quarz-Biotitschiefern, feinkörnigen Glimmer- u. Hornblendeschiefern, zwischen welchen grofse Massen von granitischen, dioritischen u. porphyritischen Eruptivgesteinen hervortreten. Die Granite sind teils ältere graue Biotitgranite, mit Gabbro und Dioriten zu einer einheitlichen Eruptivformation verknüpft, vielfach mit mehr oder weniger deutlicher Druckschieferung behaftet u. jünger als die erwähnten Schieferkomplexe; teils jüngere Muskovitgranite, welche die näher untersuchten Porphyrite gangförmig durchsetzen. Die porphyritischen Eruptivgesteine sind vorwiegend Uralitporphyrite, untergeordnet stellen sich Plagioklasporphyrite, Mandelsteine u. Tuffe ein, sie bilden eine 2—7 km breite Zone u. haben, besonders an ihren Tuffkomplexen oft deutlich sichtbar, z. T. starke Dislokationen, steile Aufrichtungen erfahren. Die Uralitporphyrite, porphyrisch durch bis 12 mm grofse Uralitkrystalle, welche noch deutlich Konturen des Augits aufweisen, nicht selten auch noch unveränderten Augit, besitzen eine feinkörnige bis dichte, aus einem Gemenge von Biotit, Zoisit, Epidot, Calcit, Titanit und Erz bestehende Grundmasse. Plagioklas ist vorwiegend in ein Gemenge von Epidot und Zoisit umgewandelt. Aufser dem Uralit als Pseudomorphose sind Strahlsteinbüschel

in der Grundmasse verteilt; Haufwerke von Biotit erfüllen Räume, die auffallend auf ehemaligen Olivin verweisen. Das ursprüngliche Gestein glich nach alledem wohl einem Melaphyr oder Basalt, womit auch die von FORSBERG ausgeführte Analyse übereinstimmt (1). Der Uralitporphyrit hat nicht selten durch Druck eine schieferige Struktur angenommen. Treten die porphyrischen Uralite u. die Pseudomorphosen nach Olivin zurück, dafür porphyrische Plagioklase ein, so geht das Gestein in Plagioklasporphyrit über. Die Mandelsteine weisen bis 3 cm grofse, sehr gestreckte, mit Quarz, Zoisit u. Epidot erfüllte Mandeln auf, deren Vorkommen eben für die effusive Natur dieser Gesteinsmassen einen wichtigen Beweis liefert. Weiter trifft man im Gebiete eigentümliche brecciöse Tuffe, sowie dichte hälleflintartige Gesteine mit deutlicher, wohl aber auf Druck zurückzuführender Parallelstruktur (Vf. hält diese Gesteine für umgewandelte Tuffe oder Gläser; Anal. 2 von FORSBERG), endlich echte feinkörnige Tuffe und Konglomerate, in Wechsellagerung mit phyllitähnlichen Gesteinen. Diese letzteren Komplexe bilden wahrscheinlich vorwiegend die Basis der porphyritischen Effusivformation. Was deren Alter betrifft, so glaubt Vf., dieselbe der archäischen Formation zuweisen zu sollen, u. zwar auf Grund der beträchtlichen Dislokationen, welche dieselben noch betroffen haben, während Cambrium u. Silur in jenen Gebieten bereits fast ungestörte Lagerung aufweisen. Das Wesen u. die Ursachen der Porphyritmetamorphose betreffend, so macht der Vf. darauf aufmerksam, dafs dieselbe sich wesentlich durch Austausch und Wanderung der Substanzen im Gestein selbst derart vollzogen hat, dafs das Umwandlungsprodukt im wesentlichen keine andere Zus. aufweist als das ursprüngliche Gestein; so ist die Uralitisierung vor sich gegangen durch Zufuhr von Eisen u. Wegführung von Kalk; die Titanitbildung aus Titaneisen durch den umgekehrten Vorgang, so dafs beide Umbildungen sich ergänzen; auch bei der Epidotisierung des Plagioklas trat Kalk hinzu, Alkalien aus, welche die Albitneubildung herbeiführten. Schwieriger ist aber die Umbildung von Olivin in Biotit zu erklären, welche die beträchtliche Zufuhr der, wie wir wissen, so gut wie unbeweglichen Thonerde erheischt. Vf. glaubt, dafs bei der Umbildung dieser Gesteine nicht Druck allein, sondern im Verein mit diesem Bergfeuchtigkeit eine grofse Rolle spielte, ohne welche jedenfalls die Uralitisierung, besonders aber die Epidotbildung nicht gedacht werden kann.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O
1.	48,64	11,68	10,57	6,31	0,39	10,88	6,78	1,01	2,90	1,02
2.	56,44	16,17	7,72	3,00	0,30	10,13	2,02	1,18	1,17	2,37

(Helsingfors. 1891. 1—46. Dissert.) SAUER.

C. W. v. Gümbel, *Die mineralogisch-geologische Beschaffenheit der auf der Forschungsreise S. M. S. „Gazelle“ gesammelten Meeresgrundablagerungen.* Die zahlreichen Proben wurden mikroskopisch-optisch u. chemisch, sowie zoologisch unters. Eine erste Reihe von Proben stammt aus dem atlant. Ozean, in einigen dieser ist die Beimengung von Fettkügelchen (aus einer Tiefe von 5103) von hohem Interesse, sowie das Vorkommen von Glaukonitkörnchen, welche Vf. mit aller Bestimmtheit für recente Bildungen der heutigen Tiefsee glaubt deuten zu müssen. Der Glaukonit füllt Gehäuse von Foraminiferen oder kleinen recenten Gasteropoden aus. Die Analyse eines Glaukonits, aus der Meeresgrundprobe 34° 6,5′ südl. Br. und 18° 6,5′ östl. Länge, ergab die Zus. 1. Auch der eigentümliche sogenannte rote Tiefseeschlamm fand sich unter den Proben vertreten; so eine Probe von 25° 27,2′ westl. Länge u. 22° 22,8′ südl. Breite aus 5170 m Tiefe, deren Zus. Anal. 2, und eine andere Probe von 25° 41,3′ westl. Länge, 13° 44,6′ südl. Breite aus 5618 m Tiefe, deren Zus. Analyse 3 wiedergiebt. Vf. hält diese Absätze für dem Meere von Flüssen zugeführte u. erst in weiter Entfernung vom Festlande zur Sedimentation gelangte Bildungen. Als Beispiel der Zus. eines Globigerinenschlammes aus der Serie des indischen Ozeans

wäre anzuführen die Probe 59 von 38° 12′ südl. Breite, 77° 41,6′ westl. Länge; aus 1485 m Tiefe, welche aus 81,06 % Kalkcarbonat bestand, und enthielt Foraminiferen, Kokkolithe, Kalkstäbchen, Spongiennädelchen, Radiolarien und Diatomeen, Mineralkörnchen (Augit, Magnetit, Plagioklas, Sanidin, Zirkon, Eisenglanz, Pseudobrookit, vulkanisches Glas, aber keinen Quarz). Bei der dritten Reihe der Meeresgrundproben, aus dem Gebiete der australischen Inseln, konnte fast überall die Gegenwart vulkanischen Materiales festgestellt werden (Olivin, Bimsstein). In vielen der Proben ist auch Mangan nachgewiesen, wirkliche Manganknöllchen von schmutzig brauner Farbe wurden aber in einer Probe gefunden, die aus 5084 m Tiefe von 25° 50′ südl. Breite, 161° 42,1′ westl. Länge stammt. Diese Knollen sind jedenfalls rein anorganischen Ursprunges und haben die Zus. 4. Sie stimmen mit jenem durch die Challengerexpedition bekannt gewordenen, Halobolit genannten Fossil überein. Die unters. Schlammproben stellen sich überhaupt dar als 1. schiefergraugefärbter Tiefseeschlamm in der Nähe des Festlandes, der nach dem Ozean hin 2. in roten Tiefseeschlamm übergeht; vorwiegende Bestandteile sind Thonsubstanz und Quarzstaub. Diese kalkfreien Schlamme sind aber durch alle Übergänge mit 3. dem Globigerinenschlamme sowohl, wie auch mit dem 4. Diatomeen- u. Radiolarienschlamme verbunden. Den für den Globigerinenschlamm besonders charakterist. Kokkolithen, Kalkkügelchen, schreibt der Vf. anorgan. Ursprung zu. Noch wird darauf aufmerksam gemacht, daſs die in der Nähe der Küsten gebildeten Ablaggen besonders mit den ältesten paläolithischen Komplexen nach Struktur und Zus. sehr übereinstimmen, woraus geschlossen wird, daſs in dieser frühen Erdperiode gröſsere Gebiete eigentlicher Tiefsee gar nicht existiert haben dürften.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO_2	CaO	MgO	BaO	K_2O	Na_2O	H_2O
1.	46,90	—	4,06	27,09	3,60	—	0,20	0,70	—	6,16	1,28	9,25
2.	59,00	—	21,60	11,00		—	1,30[1]	0,28	—	1,74	—	5,20[2]
3.	52,20	0,75	20,25	11,75		—	1,00[1]	0,22	—	1,55	1,31	9,83[2]
4.	16,03	0,66	10,21	27,46		23,60	0,92	0,18	0,009	0,396	2,36	17,82

	Cl	H_2SO_4	P_2O_5	CO_2	CuO	NiO u. CoO
4.	0,94	0,484	0,023	0,047	0,023	0,012

[1] = $CaCO_3$. [2] = Wasser und Organisches.

(Forschgsr. S. M. S. „Gazelle“. II. Tl. Phys. u. Chemie 1—48; VWi. 1890. 271—75. [11/11.* 90.] Ref. John. Sauer.

Helge Bäckström, *Über angeschwemmte Bimssteine und Schlacken der nordeuropäischen Küsten.* An den nordeuropäischen Küsten, von den nordfriesischen Inseln bis Spitzbergen und Nowaja Semlja, werden von dem Meere Bimssteinstücke gegenwärtig u. wurden, wie Funde hoch über dem jetzigen Meeresspiegel beweisen, auch schon in sehr früher Zeit ausgeworfen. Für die Herkunft dieser Bimssteinfindlinge glaubte man in erster Linie lediglich auf Island verweisen zu müssen und dachte sich deren Transport durch den Golfstrom bewirkt. Seit Jahren wurden von nordischen Gelehrten derartige Vorkommnisse beachtet u. gesammelt. Vf. hatte demnach reiches Material zur Verfügung u. konnte durch Vergleichung feststellen, daſs diese Bimssteinfunde in mineralogischer und chemischer Hinsicht so verschiedenen Typen angehören, daſs sie keinesfalls auf ein einziges Ursprungsgebiet zurückgeführt werden dürfen; es gelang ihm, wenigstens vier verschiedene Typen zu unterscheiden. 1. Die *Gehlenitspinellschlacke,* hauptsächlich an den Nordseeküsten von dem südlichen England an über Holland, Deutschland, Dänemark, Schweden und Norwegen, aber immer nur im Bereiche der gegenwärtigen Flutmarke des Meeres zu finden, ein Beweis dafür, daſs dieses Produkt nur während der relativ jüngsten Zeitperiode ange-

trieben wurde. Damit stimmt auch der mikroskop. Befund, welcher ergab, dafs man es mit einem Kunstprodukt, einer Hochofenschlacke zu thun hat, welche den früher von VOGT beschriebenen Gehlenitspinellschlacken auf's täuschendste gleicht, besonders jenen von Clarence bei Middlesbro in England. Sie besteht aus Gehlenit (Melilith), farblosem Spinell, skelettförmigem Olivin u. Sulfiden von Calcium, Eisen, Mangan. Analyse 1 giebt die chem. Zus. dieser bei Arö gesammelten Schlacke, Anal. 2 die Zus. der Schlacke von Clarence. Die Übereinstimmung auch in chem. Hinsicht ist auffallend. Charakteristisch ist besonders der niedrige Kieselsäure- und hohe CaO-, sowie Al_2O_3-Gehalt, wodurch sich das Produkt von allen bekannten Gesteinen unterscheidet, aufserdem wurden mkr. Eisenkügelchen und Kokspartikelchen erkannt. Middlesbro ist einer der gröfsten Hochofenbezirke der Welt und verhüttet nachweislich seit mehr als 50 Jahren die gleichen Erze, woraus sich die Übereinstimmung der an den verschiedensten Punkten angetriebenen Schlacken erklären würde; nachweislich stürzen einige der Hütten ihre Schlacken ins Meer; von diesen werden die grobblasigen bimssteinartigen nicht untersinken, sondern von der Meeresströmung erfafst, die, bei den Färö eintretend, kreisbogenförmig an den Gestaden der Nordseeküsten hinläuft u. so diese Schlacken an den verschiedensten Punkten zum Stranden bringt. Die Gröfse der an der norwegischen Küste gelandeten Stücke erreichte selbst $1^1/_2$ cbm Inhalt. Die Schlacke ist z. Tl. durch vollendete Bienenwabenstruktur äufserlich sehr charakteristisch, beim Zerschlagen entwickelt sie Geruch nach H_2S. 2. *Hellen liparitischen Bimsstein;* dieser hat mit vorigem Prod. nichts gemein, als die hellgraue Farbe, ist feinblasig, schaumig wie ein normaler Bimsstein und dürfte mit grofser Sicherheit nach mkr. u. chem. Unters. (SiO_2 = 67,08; K_2O = 3,35; Na_2O = 6,47) mit den natronreichen Liparitbimssteinen Islands identifiziert werden können. Findet sich häufig an den Küsten der Lofoten angeschwemmt. 3. *Saure glasige Andesitbimssteine*, vorzugsweise an den Küsten des Eismeeres gefunden. Es können zwei Varietäten unterschieden werden; eine rein schwarze mit kleinen Feldspateinsprenglingen, mit Feldspatmikrolithen u. Pyroxen in einem schwach graulichbraunem Glase, von verschiedenen Fundorten (Bergen 40′, Finkona 50′ über Meere, Vadsö 30′ über Meere, Shoal Point, Spitzbergen Meeresspiegel) vollkommen übereinstimmend, deren chem. Zus. (Shoal Point) in Anal. 3 wiedergegeben ist. Die Probe von Vadsö ergab: 65,26 SiO_2, 3,50 CaO. Die andere braune und schwarzbraune Varietät ist glasreicher. Nach der Verbreitung dieser Bimssteine scheinen sie durch die grofse nordatlantische Oströmung herangeführt worden zu sein u. können demnach stammen von Jan Mayen, Island, den Azoren, kanarischen, kapverdischen Inseln oder Antillen. Ein Vergleich der bekannt gewordenen Prodd. dieser Vulkanherde mit den Bimssteinfindlingen lehrt, dafs nur von den Azoren ähnliche Gesteine geliefert worden sind, doch auch nicht identische, so dafs noch die Möglichkeit vorhanden ist, dafs dieselben aus dem grofsen Andesitvulkangebiet der Cordilleren stammen und durch die Behringsstrafse ihren Weg genommen haben. 4. *Basischen Olivin führenden Augitandesitbimsstein*, in der Tempelbai (Spitzbergen) und bei Asvär, Nordland (Norwegen) gefunden, zum Teil grobblasig, der erst beschriebenen Schlacke äufserlich ähnlich, doch chemisch u. mkr. vollkommen verschieden, besteht aus dicht gedrängten Plagioklasleistchen, Olivin, Pyroxen, bräunlichem Glase mit viel opakem Erze. Die Zus. ergab 4. Der Eisengehalt ist viel niedriger, der Kaligehalt bei weitem höher als bei den etwa entsprechenden Gesteinen von Island. Auch für dieses Vorkommen sind die am nächsten übereinstimmenden Gesteine auf den Azoren zu suchen; doch ist, wie im vorhergehenden Falle, die Übereinstimmung gleichfalls nicht so befriedigend, dafs nicht auch an amerikanische Herkunft durch die Behringsstrafse gedacht werden könnte.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	CaS
1.	30,31	—	24,43	—	2,05		26,65	10,71	1,61	2,52	2,29
2.	31,40	—	22,32	—	0,03	0,96	30,92	10,02	0,12	1,17	3,85
3.	64,39	0,54	13,96	6,94	—	—	3,58	1,34	2,88	5,16	—
4.	53,59	3,26	17,96	—	7,74	0,68	6,53	2,55	3,18	4,54	—

(K. Svensk. Vet.-Ak. Handl. **16**. II. 1—43. [12/11.* 90.].) Sauer.

Garrigou, *Untersuchung der Mineralwässer.* Vf. setzt seine Methoden auseinander. Er fängt das W. in grofsen, luftleer gemachten Gefäfsen auf u. destilliert im Vakuum. Die Menge des aufgefangenen W. ist so bedeutend, dafs der Rückstand mehrere Kilogramme beträgt. Auf diese Weise liefs sich im W. von Aulus Silber, Kupfer, Quecksilber, Zinn, Eisen, Zink u. Mangan nachweisen. (BPar. [3.] **5**. 833. 5/6. [6/5.*].) Sachsse.

E. E. Howell, *Neue Meteoriten.* Nach dem allein vorliegenden Inhaltsverzeichnisse giebt die Arbeit die Beschreibung folgender Meteoriten: 1. von Welland, Ontario, Canada; 2. von Hamilton County, Texas; 3. von Puquios, Copiapa; 4. De Cewsville, Ontario, Canada; 5. u. 6. Doña Inez u. Llano del Inca aus Atacama; 7., 8. u. 9. El Chañaraline, La Primitiva und Calderilla aus Chile. Die unter 2. und 3. genannten Meteoriten wurden schon in einer früheren Arbeit, über welche C. **90**. II. 603 referiert ist, beschrieben. (Sil. [3.] **41**. 518. [1/6.].) Nies.

Analytische Chemie.

G. Lunge, *Zur Messung von Gasen.* Der Vf. betont, dafs der von Japp **91**. I. 1025) empfohlene, als Gravivolumeter bezeichnete Apparat eine — wie Japp selbst gesagt hatte — nur unbedeutende Modifikation von des Vfs. Gasvolumeter sei. Indem Japp den Apparat so einrichtet, dafs das Gewicht mehrerer Gase in demselben Apparate direkt abgelesen werden kann, mufs er demselben, statt die unten cylindrische, oben erweiterte durchweg cylindrische Form geben, wodurch nur ein kleineres Gasvolum mit vermehrter Unsicherheit der Ablesung dem Gewichte nach bestimmt werden kann. (B. **24**. 1656—57. Zürich.) Bodländer.

L. L. de Koninck und **Ad. Lecrenier**, *Bestimmung des wirksamen Sauerstoffs in Peroxyden mit Hilfe von gasförmiger Salzsäure.* Wenn man die Peroxyde mit wss. HCl erhitzt u. das entwickelte Chlor in Jodkaliumlsg. auffängt, geht auch etwas HCl in das KJ, und der freigemachte HJ wird durch den Sauerstoff der Luft zers'' so dafs die Titration zu hohe Zahlen ergiebt. Die Vff. lassen über das mit der 2—3fachen Menge bedeckte Peroxyd CO_2 streichen, bis alle Luft verdrängt ist, und darauf HCl-Gas, bis das Peroxyd gelöst ist. Man erwärmt gelinde, leitet CO_2 durch, um das Chlor in die Jodkaliumlösung zu bringen, und mifst das in dieser ausgeschiedene Jod mit Thiosulfatlösung. (Rev. univ. des mines 1891; ChN. **63**. 280.) Bodländer.

II. **A. Baumann**, *Zur gasvolumetrischen Analyse.* Vf. rechtfertigt sich in sehr detaillierten Ausführungen gegen die abfällige Kritik seiner gasvolumetrischen Methoden durch G. Lunge (**91**. I. 993) u. hält seine gegen das Lunge'sche Gasvolumeter erhobenen Einwände (**91**. I. 761) fast einschränkungslos aufrecht; spricht u. a. aus, dafs Lunge einen Rückschritt begehe in der Ausführung gasvolumetrischer Analysen, wenn er sowohl das Entwickelungsgefäfs an seinem Nitrometer, wie auch das Mefsrohr ohne Wassermantel belasse. — Als Apparat zu seinen gasvolumetrischen Arbeiten verwendet Vf. eine *Modifikation des Wagner'schen Azotometers*, welche sich leicht aus Geräten zusammensetzen läfst, die in jedem Laboratorium vorrätig sind. Die Abänderung bezieht sich nur auf den Gasmefsapparat des Wagner'schen In-

strumentes. Letzterer wird mittels Klammer an einem Stativ befestigt und besteht aus einer gewöhnlichen Quetschhahnbürette u. einem gleich langen u. weiten Glasrohr, das oben mit einer Glaskappe lose bedeckt ist. Die beiden Röhren sind in ganz gleicher Weise oben u. unten in zwei Stopfen eingelassen, welche ihrerseits den Wassermantel verschliefsen. Der obere Stopfen enthält noch eine Bohrung für das Thermometer. — Die Bürette und die Glasröhre sind unten durch Gummischlauch verb., u. an dem nicht geteilten Rohre findet der Zu- u. Abflufs des W. statt, wenn die Einstellung erfolgen soll oder die Gasentwickelung vorgenommen wird. Die Gasbürette kann nach Entfernung des oberen Stopfens u. des unteren Gummischlauches als Titrierbürette verwendet werden. Hat man drei solche Apparate zur Verfügung, so lassen sich in 4 Stdn. bequem 20 H_2SO_4-Bestimmungen ausführen, während man nach der Methode von WILDENSTEIN nur 8 ausführen kann. — Die gasvolumetrische *H_2SO_4-Bestimmung* eignet sich besonders für Wasserunterss. In Aschen fällt man erst P_2O_5 durch Neutralisieren der salzsauren Lsg. oder bei Alkaliphosphaten mit Mg-Mixtur aus, ehe man SO_3 bestimmt. Geringe Mengen S_2O_3 sind ohne Einflufs auf die SO_3-Bestimmung.

Zum Schlusse bemerkt Vf., dafs es ihm im Verein mit QUINCKE gelungen ist, neue Methoden zur Bestimmung von As_2O_3, Sb_2O_3 und leicht oxydierbarer Säuren auszuarbeiten, und dafs QUINCKE eine neue Art Alkalimetrie ausfindig gemacht hat, welche an Genauigkeit bei Unters. von KOH, NaOH u. $Ba(OH)_2$ dem Titrieren mit $\frac{N}{5}$-Säure vollkommen gleich steht. — Vf. glaubt, dafs die meisten Titriermethoden durch seine gasvolumetrischen Methoden ersetzt werden. (ZAng. 1891. 332—39. München. Agrikulturchem. Lab. d. Univ.) HEFELMANN.

G. Lunge, *Zur Erwiderung an Herrn A. Baumann.* Vf. hält sein Urteil über den geringen Wert der BAUMANN'schen gasvolumetrischen Methoden (**90.** I. 993) voll u. ganz aufrecht u. weist die Angriffe BAUMANN's betreffs seines Gasvolumeters u. Nitrometers (vgl. voriges Referat u. **91.** I. 761) in scharf polemisierender Weise zurück. MARCHLEWSKI hat im Labor. Vfs. die BAUMANN'schen Methoden kritisch geprüft und ist zu sehr ungünstigen Resultaten gelangt, über welche demnächst berichtet werden soll. (ZAng. 1891. 339—40. [19/5.] Zürich.) HEFELMANN.

Péré, *Über eine neue Methode der bakteriologischen Wasseruntersuchung.* Um das Bacterium coli commune u. Typhusbacillen in einem W. aufzufinden, verfährt Vf. folgendermafsen. In ein geräumiges Gefäfs (1 l Inhalt) bringt man 100 ccm sterilisierte u. neutrale Bouillon (aus gleichen Mengen Rindfleisch u. W. bereitet), 50 ccm einer ebensolchen 10%ig. Peptonlsg. u. 600—700 ccm des zu analysierenden W. Hierzu setzt man 20 ccm einer 5%ig. Carbolsäurelsg. u. füllt bis zur Marke mit dem verdächtigen W. auf. Die ganze Mischung enthält 830 ccm des letzteren u. 1 g Carbolsäure im Liter. Man verteilt die Fl. in zehn Gefäfse, welche man unter bakteriologischen Kautelen bei 34—36° C. hält. Eine in wenigen Stunden auftretende Trübung deutet eine starke Verunreinigung des W. mit den bezeichneten Bakterien an, während bei geringerer Infektion 30 Stdn. vergehen, ehe die Bouillon trübe wird. Man impft darauf eine Platinöse von der getrübten Fl. auf sterilisierte normale Bouillon über u. eine zweite Öse auf Phenol enthaltende Bouillon u. verteilt die Fll. wieder in kleinere Gefäfse. Auf diese Weise verdünnt man die ursprüngliche Kultur und kann so die einzelnen Organismen getrennt erhalten; alsdann werden mit geringen Mengen davon Gelatineplattenkulturen angelegt. Da das Bact. coli commune und der EBERTH'sche Bacillus mehrere Passagen durch die Carbolsäurebouillon vertragen, während die anderen Mikroorganismen dabei zu Grunde gehen, so kann man event. vor Anlegung der Platten noch einmal eine Carbolsäurebouillon mit einem Tropfen der Aussaat impfen. Beide Mikroben kommen nebeneinander in der Fl. fort. (JPCh. [5.] **22.** 547—50. 1/6.) PROSKAUER.

P. Cazeneuve, *Über die Anwendung des m-Phenylendiamins zum Nachweise aktiven Sauerstoffes.* DENIGÈS hat das m-Phenylendiamin statt seiner Methylderivate zum Nachweise aktiven Sauerstoffes empfohlen (**91.** I. 730). Vf. wendet eine einprozentige Lsg. des Chlorhydrates in 93%ig. A. an, dem zehn Tropfen Ammoniak zugefügt sind. Unter 300 Atm. komprimierter Sauerstoff färbt das Reagens nicht; wird es aber mit Platinmohr oder Tierkohle in Berührung gebracht, so färbt es sich indigoblau; dieselbe Fähigkeit besitzen alle zur Entfärbung benutzten künstlichen Kohlearten. Sobald man letzere aber mit HCl behandelt, tritt die Rk. nur schwach auf. H_2O_2 färbt das Reagens blau, Ozongas aber braunrot. Daraus geht hervor, daſs der aus dem H_2O_2 frei werdende Sauerstoff andere Eigenschaften besitzt, als das Ozon. (JPCh. [5.] **22.** 542—44. 1/6. Bordeaux.) PROSKAUER.

von Reis und **F. Wiggert**, *Zur Bestimmung von Schwefel im Eisen.* I. **F. Wiggert**, *Apparat zum Freimachen und Oxydieren des Schwefels.* *A* (Fig. 12) ist ein Destillierkolben, an dessen Ansatzrohr eine Kugel *B* angeschmolzen ist. *C* ist das als Vorlage dienende Schlangenrohr. *D* ist ein in den Kolbenhals eingeschliffener Hahntrichter, dessen Rohr bis an den Boden von *A* reicht. *E* ist eine kleine Waschflasche für CO_2. Das Zuleitungsrohr ist in den Hals eingeschliffen. Man fettet die Gasschliffe ein u. schüttet das Eisen durch einen weiten Trichter ein. — Zur Absorption des H_2S dient eine Mischung gleicher Teile H_2O_2 u. verd. (1 : 4) NH_3. Der S-Gehalt des H_2O_2 ist zu berücksichtigen u. man setzt die berechnete Menge $BaCl_2$ zum H_2O_2, läſst den $BaSO_4$-Nd. gut absetzen u. hebert die klare Fl. ab. Die zweckmäſsige Form von *C* erlaubt, 1 l Gas in 3½ Min. passieren zu lassen. Zur Entwicklung der CO_2 benutzt man eine Flasche mit flüssiger CO_2, zu deren Regulierung ein Windkessel und ein Manometerrohr dient. — Ausführung: Nachdem der Apparat beschickt ist, öffnet man den CO_2-Hahn, läſst die HCl durch Öffnung von *D* auf einmal in *A* flieſsen, worauf der Hahn wieder geschlossen wird. Bei Stahl wird nun sofort erhitzt, bei Eisen nach 2—3 Minuten mit kleiner, ca. 1 cm hoher Flamme. Nach 5 Minuten kocht die Fl., worauf man CO_2 ca. 20 Minuten in starkem Strome durchleitet. Alsdann unterbricht man den Strom, entfernt den Hahntrichter aus dem Kolben, spült den Inhalt von *C* in ein ½ l-Becherglas u. fällt die SO_3, wie unten angegeben ist. — Bei grauem Roheisen genügen zum Austreiben des gesamten *S* 15 Minuten, weiſses Eisen erfordert 25—30 Min. — CORN. HEINZ, Aachen, fertigt den Apparat.

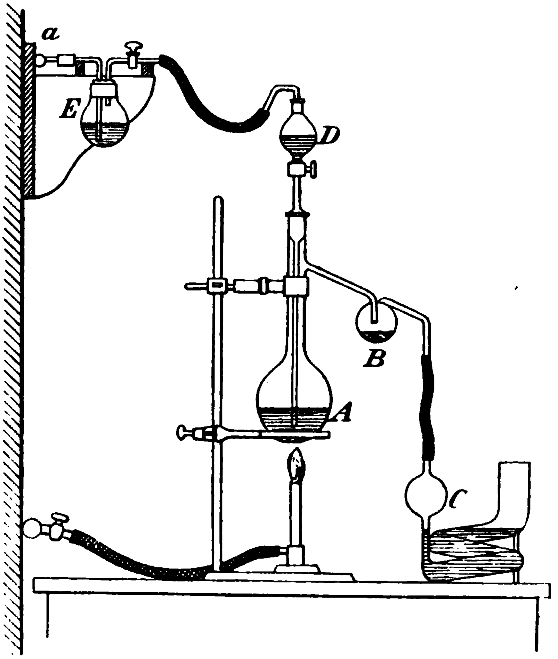


Fig. 12.

II. **von Reis**, *Methode zur schnellen Bestimmung der Schwefelsäure.* Das Ver-

fahren gründet sich auf die Thatsache, dafs H_2SO_4, selbst in minimalen Mengen, in einer neutralen, metallfreien, sd. Lsg. durch $Ba(NO_3)_2$ sofort in grobkörniger Form gefällt wird. — Ausführung: Der Inhalt von *C* (vgl. oben) wird in ein ($^1/_2$ l-Becherglas ausgeleert u. *C* mit zusammen 100 ccm W. ausgespült, so dafs die ganze Fl. 200 ccm W. beträgt. Man kocht letztere 2—3 Minuten lang, setzt vorsichtig 10 ccm 1:1 verd. HCl zu, kocht bis zum völligen Austreiben der CO_2 1—2 Minuten lang u. entfernt das Becherglas von der Flamme. Nach Zusatz von 10 ccm NH_3 (D. 0,96) giebt man 2—3 Tropfen Methylorange zu u., falls die Fl. noch sauer reagiert, nachträglich noch etwas NH_3. Nunmehr neutralisiert man genau durch tropfenweise zugesetzte HCl (aus einer Bürette). Die Fl. sei orangerot, nicht rein rot. Nun erhitzt man wieder zum Sd., versetzt mit 10 ccm $Ba(NO_3)_2$Lsg. (70 g in 1 l) u. kocht 1 Minute weiter. Schliefslich setzt man 10 ccm verd. HCl zu und läfst die Fl. in der Wärme sich klären. Nach 15 Min. filtriert man den Nd. ab, nimmt den Nd. vom Filter, wäscht ihn mit HCl u. h. W. aus, bringt ihn nafs in einen Porzellantiegel, kohlt ihn vor der Muffel u. erhitzt bei guter Luftzufuhr 15 Minuten auf starke Rotglut. — Die ganze S-Bestimmung im Eisen dauert nur 2 Stunden. Um noch mehr Zeit zu sparen, kann man sich beim Fällen der H_2SO_4 der *Schleudermethode* bedienen. Eine grofse Reihe von Verss. lehrten, dafs die durch $Ba(NO_3)_2$ erzeugten Ndd. sich am schnellsten absetzen. Säure scheint bei steigendem Gehalt das Volum ebenso zu vermindern, wie starke Verd. oder Ggw. von NH_4-Salzen in neutraler u. saurer Lsg. Die Kochdauer nach dem Zusatz von $BaCl_2$ ist ohne Einflufs. Für 10 g Eisen wurden Schleudergefäfse benutzt mit Einteilung von 100 auf 0,2 ccm; geschleudert wurde 1 Min. bei 1000 Umdrehungen, wie bei der P-Bestimmung nach der Schleudermethode. — Resultate sehr zufriedenstellend. (St. **11.** 480—83.) HEFELM.

Adolf F. Jolles, *Einfacher Apparat zur quantitativen Bestimmung der freien Salzsäure im Magensafte.* Das Prinzip der kolorimetrischen Methode beruht darauf, dafs geringe Mengen freier HCl die dunkelblau-grüne Farbe des Brillantgrüns momentan in Hellgelb verwandeln. Selbst sehr grofse Mengen freier organ. Säuren haben momentan auf den Farbenwechsel einen äufserst geringen Einflufs. Zum Vergleiche der Verfärbung mit typischen Färbungen benutzten Vf. und WALLENSTEIN fünf farbige Gläser, von denen je zwei in einem hölzernen Rahmen neben das Fläschchen mit der gefärbten Probefl. gestellt werden. — Alle zur Ausführung des Verf. notwendigen Apparate und Präparate sind in einem kompendiösen Kasten vereinigt, so dafs die HCl-Bestimmung in 5 Min. am Krankenbette ausgeführt werden kann. Der Kasten enthält eine 250 ccm-Flasche mit genau $^1/_{10}$%-ig. Brillantgrünlösung, ferner ein Krystallfläschchen mit planparallelen Wänden von 10,5 ccm Inhalt, einen Trichter zum Filtrieren des Magensaftes, ausgewaschene Filter, eine 0,5 ccm-Pipette, sowie folgende fünffarbige Vergleichsgläser: e_1 ist die Farbe der reinen Lsg., e_5 ist die Kompensation für den Einflufs der im Magen sonst vorkommenden, die Farbe beeinflussenden Substanzen, so dafs die Kombination e_1 e_5 (blaugrün) die Reaktionsfarbe für einen HCl-freien Magensaft darst. e_2 zeigt 1‰, e_3 2‰, e_4 3‰, e_5 3,5‰ u. mehr an (Hyperacidität). Die Reaktionsfarbe ist momentan zu erfassen, da sie nach 3—4 Minuten Verfärbung erleidet. Bei der Ausführung füllt man das Krystallfläschchen bis zur Marke 10 ccm mit filtriertem Magensaft, setzt 5 ccm Brillantgrünlösung zu und vergleicht sofort mit den beiden nächstliegenden Typen. Normaler Magensaft dokumentiert sich durch jede zwischen grün und gelb liegende Farbe, hyperacider Magensaft ergiebt ein reines Olivenölgelb. — LENOIR u. FORSTER, Wien W., fertigen den Apparat. (Sep. v. Vf. Wien. Laboratorium von M. u. A. JOLLES.) HEFELMANN.

Alfred Schwicker, *Die Verwendung der Jodsäure u. Bromsäure in der quantitativen Analyse.* Ähnlich wie W. FEIT u. KUBIERSCHKY (**91.** I. 759) benutzt Vf.

$HBrO_3$ zur Oxydation verschiedener Verbb. Vf. arbeitet in der Kälte u. mit verd. Lsgg., sein Verfahren ist daher nur in den Fällen anwendbar, wo die zu unters. Substanz schon in der Kälte vollständig oxydiert wird. HJO_3 erwies sich unter diesen Bedingungen nur geeignet zur Oxydation von SO_2. — *Ausführung.* Man giebt zu einer überschüssigen, mit H_2SO_4 angesäuerten $KBrO_3$, bez. K-Bijodatlösung die gemessene Menge der zu unters. Substanz u. wartet einige Zeit, um die Oxydation sich vollziehen zu lassen. Es scheidet sich Br, bez. J aus u. in Lsg. befinden sich die überschüssige $HBrO_3$, bez. HJO_3 und die oxydierte Substanz. Man setzt jetzt KJ hinzu u. titriert mit $Na_2S_2O_3$ das bei der Reduktion ausgeschiedene Br (Feit u. Kubierschky kochen es weg) und das durch die überschüssige $HBrO_3$, bez. HJO_3 frei gewordene J. Diese Thiosulfatmenge wird von jener, dem Titer der angewendeten $HBrO_3$, bez. HJO_3 entsprechenden Menge abgezogen. Hat man mit $\frac{N}{10}$ oder $\frac{N}{100}$ $Na_2S_2O_3$ gemessen, so ist die Differenz $\frac{N}{10}$ oder $\frac{N}{100}$, und entspricht jeder Kubikzentimeter dieser $\frac{N}{10}O$ oder $\frac{N}{100}O$. — Auf diese Weise bestimmte Vf. SO_2 u. N_2O_3. Reaktionsgleichungen:

$$2HBrO_3 + 5H_2SO_3 = 5H_2SO_4 + H_2O + J_2;\ O_5 = 5SO_2.$$
$$4HBrO_3 + 5N_2O_3 = 5N_2O_5 + 2H_2O + 2Br_2.$$

(ChZ. **15**. 845—46.) Hefelmann.

D. Crispo, *Belgische Methode zur Bestimmung der in Wasser löslichen Phosphorsäure in den Superphosphaten.* Der Verein der belgischen Düngerfabrikanten hat vor zwei Jahren beschlossen, das Auswaschverfahren anzuwenden u. in folgender Weise anzuführen: 5 g Superphosphat werden in einem kleinen Mörser trocken zerrieben, dann fügt man etwas W. hinzu u. zerreibt weiter bis zur Zers. aller harter Knöllchen. Man fügt mehr W. zu, mischt gründlich, läßt absitzen und dekantiert durch ein auf einen $^1/_2$ l-Kolben gesetztes Filter. Man wiederholt diese Operation wenigstens noch zweimal u. gießt nicht eher auf das Filter, als bis dasselbe völlig abgelaufen ist. Schließlich bringt man alles auf das Filter u. wäscht bis zum Verschwinden der P_2O_5-Rk. aus. Falls sich die ersten klaren Filtrate beim Zufließen der späteren verd. Lsgg. trüben, l. man den Nd. auf dem Filter vor dem Auffüllen zur Marke durch Zusatz von etwas HNO_3. P_2O_5 wird nach der Molybdänmethode bestimmt. — Die Gründe zur Aufstellung dieses Verfahrens sind folgende. Wenn man ein Superphosphat mit viel W. digeriert, so finden zwei Rkk. statt: 1. die freie Phosphorsäure, das Ca-Monophosphat, ein Tl. des $CaSO_4$ und die durch die H_2SO_4 aufgeschlossenen Tle. des Fe_2O_3 und der Al_2O_3 gehen in Lsg., die Körnchen nicht aufgeschlossenen Phosphates werden bloßgelegt. — 2. P_2O_5 u. $CaHPO_4$ wirken auf das Rohphosphat ein und bilden so basische, in schwach saurem W. unl. Phosphate. Fe_2O_3 u. Al_2O_3 binden ebenfalls einen Tl. der ursprünglich l. P_2O_5 zu Phosphaten, die in einer schwach sauren Fl. unl. sind. — Da bei der Bereitung der zur Bestimmung der P_2O_5 dienenden Lsg. ein Zurückgehen der P_2O_5 stattfindet nach dem Digestionsverfahren, so ist letzteres, das bei geringem Gehalt an Fe_2O_3 und Al_2O_3 ziemlich gute Resultate liefert, nicht anwendbar für Superphosphate, welche, wie viele belgische, aus Rohphosphaten mit bis zu 4% Al_2O_3 + Fe_2O_3 dargestellt werden. Das Auswaschverfahren bringt den in der ersten sauren Lsg. beim Hinzutreten der wss. Fll. sich bildenden Nd. von (Fe_2O_3, Al_2O_3)-Phosphat deshalb mittels HNO_3 zur Lsg. u. vermeidet außerdem das durch Einw. des $CaHPO_4$ auf das unaufgeschlossene Phosphat bedingte Zurückgehen vollständig. — Das belgische Auswaschverfahren ist aber nach Ansicht Vfs. nicht allein wegen seiner allgemeineren Anwendbarkeit auf Superphosphate, einerlei aus welchem Rohphosphat sie hergestellt

sind, dem Digestionsverfahren vorzuziehen, sondern weil man nach derselben auch die Menge der im Boden wirksamen P_2O_5 ermittelt, da auch im Boden die Teilchen des Superphosphates einer Auswaschung, nicht aber einer Digestion unterworfen werden (ZA. **30**. 301—3. Antwerpen. Staatl. agrik.-chem. Lab.) Hefelmann.

John Clark, *Über die direkte Bestimmung des Arsens in Mineralien, Metallen etc.* Wenn man Ferrichlorid mit Arsenverbb. u. konz. HCl erhitzt, so bildet sich Arsenchlorür und Ferrochlorid, u. ersteres kann durch Dest. abgeschieden, aus dem Dest. durch H_2S gefällt und gewogen werden. Die Methode eignet sich zur Bestimmung des Arsens in Sulfiden, Arseniden, in Zink, Eisen, HCl etc. Für forensische Zwecke isoliert man am besten nach dem Verfahren von Reinsch das Arsenik aus dem Speisebrei, indem man Kupferplatten hineinbringt, u. bestimmt dann das auf diesen niedergeschlagene Arsenik durch Dest. derselben mit $FeCl_3$ und HCl. Beim Eisen kann eine Vernachlässigung des Arsens Fehler in der Phosphorbestimmung verursachen, weil ein Teil des Arsens mit dem phosphormolybdänsauren Ammon als arsenmolybdänsaures Ammon ausgefällt wird; ein anderer Teil geht beim Lösen des Eisens in H_2SO_4 als Arsenwasserstoff verloren. (JSI. **10**. 444—45; Glasgow and Scottisch Section. Edinburgh. [5/5.*].) Bodländer.

J. H. Long und **H. E. Sauer,** *Versuche über die Fällung von Antimon aus Lösungen von Brechweinstein.* Wird zu Brechweinsteinlsgg. in der Kälte *Natriumcarbonatlösung* in steigenden Mengen zugegeben, so wächst die Menge des aus $Sb_2O_3.H_2O$ bestehenden Niederschlags mit der Menge des Na_2CO_3, ist aber nie der Gleichung:

$$KSbOC_4H_4O_6 + 2Na_2CO_3 + H_2O = 2KNaC_4H_4O_6 + Sb_2O_3.H_2O + HNaCO_3$$

entsprechend, sondern bedeutend geringer. Auch bei grofsem Überschufs an Na_2CO_3 ist die Fällung keine vollkommene. Entwickelung von CO_2 wird nicht beobachtet. Die Lsgg. bleiben mit einander vermischt lange Zeit, bis zu 24 Stunden lang, klar, u. erst allmählich setzt sich der Nd. ab. Beobachtungen über das Drehungsvermögen der Lsgg. zeigten, dafs eine Rk. zwischen Brechweinstein u. Natriumcarbonat gleich beim Vermischen der Lsgg. eintritt und stetig zunimmt, auch wenn noch kein Nd. entsteht. — In der Wärme ist die Fällung vollkommener, aber auch nicht vollständig, u. es zeigt sich, dafs ein grofser Überschufs von Na_2CO_3 den erst entstandenen Nd. von $Sb_2O_3.H_2O$ wieder um so stärker, je wärmer die Lsg. ist, l.

Aus den Versuchen über die Fällung bei Zusatz von *Natriumacetatlsgg.* zu Brechweinstein ergiebt sich, dafs bei niederen Temperaturen Antimonoxyd mit der Essigsäure eine l. Verb. bildet, etwa nach der Gleichung:

$$KSbOC_4H_4O_6 + NaC_2H_3O_2 = KNaC_4H_6O_6 + (SbO)C_2H_3O_2,$$

dafs aber diese Verb. bei erhöhter Temperatur unter Fällung von Antimonoxyd und Entbindung von Essigsäure zers. wird.

Das *Natriumphosphat* bewirkt in der Wärme eine stärkere Fällung in Lösungen von Brechweinstein als das Acetat, aber eine schwächere als das Carbonat; Phosphorsäure wird bei der Rk. frei, welche vielleicht folgendermafsen verläuft:

$$2KSbOC_4H_4O_6 + HNa_2PO_4 + 2H_2O = 2KNaC_4H_4O_6 + Sb_2O_3.H_2O + H_3PO_4.$$

In der Kälte findet auch bei Ggw. von viel Phosphat keine Ausfällung von Sb_2O_3 statt, wiewohl auch hierbei die Unters. der Drehung eine mit der Zeit zunehmende Rk. zwischen den beiden Salzen anzeigte. (JACh. **5**. Nr. 3; ChN. **63**. 269—70 und 281—82. Chicago.) Bodländer.

Arsenius Lebedinzeff, *Neue Modifikation der Dalton-Pettenkofer'schen Methode zur Bestimmung der Kohlensäure in der Luft.* In drei Punkten unterscheidet sich

die Modifikation von dem bisher üblichen Verfahren. Erstens wird die zur Absorption der CO_2 dienende $Ba(OH)_2$-Lsg. in dünne Glaskapseln eingeschlossen, in die Flasche gebracht, ehe dieselbe mit der zu unters. Luft gefüllt wird; zweitens ist die Berührung der $Ba(OH)_2$-Lsg. mit Kautschuk während der CO_2-Absorption vermieden, und drittens werden endlich alle Titrieroperationen in vorher mit CO_2-freier Luft gefüllten Gefäfsen ausgeführt. Die dritte Vorsichtsmafsregel erfüllt in ähnlicher Weise auch die von Bitter (**90**. II. 792) beschriebene Vorrichtung. — Vf. beschreibt eingehend die einzelnen Teile des komplizierten Apparates. 1. Das Gefäfs zur Aufnahme von Luft (eine Drechsel'sche Waschflasche mit Glashähnen an den eingeschm. Glasröhren). 2. Die Apparate zum Aufbewahren (Woulff'sche Flasche) und zur Feststellung des Titers der $Ba(OH)_2$-Lsg. mit drei Durchbohrungen für Bürette, Natronkalkrohr u. Aspiratorleitungsrohr). 3. Die Glaskapseln zur Aufbewahrung der $Ba(OH)_2$-Lsg. (Cylinder von 70 ccm Inhalt, 50 ccm $Ba(OH)_2$-Lsg. enthaltend, beiderseits zugeschm.) u. deren Füllung. 4. Die Methode zur Aufnahme von Luft. 5. Umgiefsen des Inhaltes der Luftflasche nach Aasorption der CO_2. 6. Methode zum Titrieren der überschüssigen $Ba(OH)_2$-Lsg. 7. Darst. der $Ba(OH)_2$- u. Oxalsäurelsg., u. 8. endlich Kontrollversuche, welche die grofse Genauigkeit des Verfahrens darthun. — In der Nähe von Odessa fand Vf. 2,88—3,34, im Mittel 3,04 Vol. % CO_2 in der Luft in der Zeit vom 8. März bis 23. April 1890. (ZA. **30**. 267—79. [Sept. 1890.] Odessa. Chem. Labor. d. Univ. [Prof. Werigo]). Hefelmann.

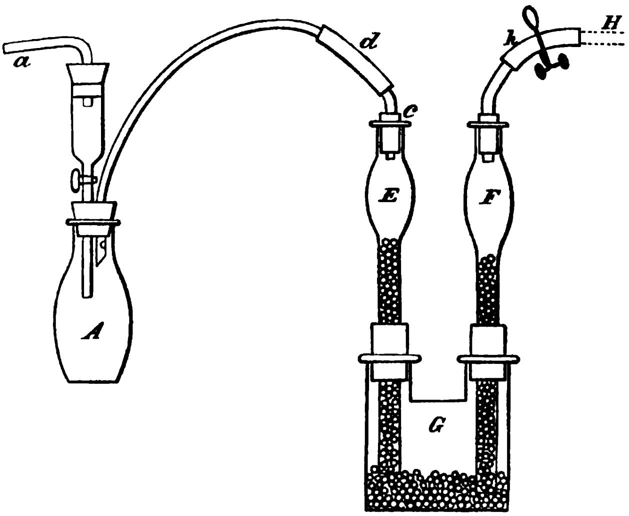


Fig. 13.

F. Tschaplowitz, *Kohlensäurebestimmung*. Zur CO_2-Bestimmung, namentlich in geringen Mengen von Aschen etc. bedient sich Vf. des in Fig. 13 skizzierten Apparates. Die Austreibung der CO_2 geschieht mittels H_2SO_4. Das Entwicklungsgefäfs *A* von Bouteillenform (erhältlich bei Chr. Kob u. Co., Stützerbach) bietet noch Raum zur Lsg. von etwa sich bildendem $CaSO_4$ in ausgekochtem W. Die Substanzmenge wählt man so, dafs sie 40—80 mg CO_2 enthält. Nach der Einwage füllt man den vorher mit CO_2-freiem, h. W. ausgespülten Apparat mit CO_2-freier Luft (durch Saugen bei *A*), öffnet bei *h*, läfst 25 ccm etwa 1,5%ige titrierte KOH-Lsg. u. etwa ebensoviel W. ein, so dafs die auf dem Boden liegenden Glaskugeln nahezu bedeckt sind, u. schliefst alsbald wieder. — Die Absorptionsflasche *g* trägt zwei oben

eiförmig erweiterte Röhren *E* und *F*, welche bis zu dieser Erweiterung mit erbsengroßen Glaskugeln angefüllt sind; mit gleichen Kugeln ist auch der Boden von *G* 4 cm hoch bedeckt. *E* steht etwas höher als *F*, das bei *H* mit einer HOH-Lsg. enthaltenden Schutzflasche verbunden ist. Man schließt nun den Hahn bei *H*, saugt ziemlich stark bei *a*, schließt den Hahn der Trichterröhre von *A* schnell, läßt daraus H_2SO_4 vorsichtig, daß keine Luft mit eindringt, zu der in ausgekochtem W. gelösten oder verteilten Substanz einfließen u. erwärmt langsam bis zum vollen Kochen. Die entwickelte CO_2 wird in *G* selbst bei stürmischer Entwicklung völlig absorbiert. Anfangs stellt man *E* etwas höher, später *F* durch Neigen von *G*, entfernt einigemal die Flamme unter *A*, um die nach *F* getretene CO_2 zurückzubringen, u. schüttelt *G* öfter. — Nach Austreibung der CO_2 spült man *E* u. *F* mittels CO_2-freien h. Wasser nach *G* aus, setzt überschüssige $BaCl_2$-Lsg. (5 ccm mit 0,8—1,0 g $BaCl_2$) zu, schüttelt nach Verschließen beider Öffnungen um, stellt 2 Stunden beiseite u. titriert den Inhalt von *G* mit $^1/_{20}$Normal-Oxalsäure und Curcumatinktur als Indikator.

Auf gleiche Weise ist der Titer der KOH-Lsg. nach Zusatz einer gleichen Menge von $BaCl_2$ u. etwa 100 ccm h. W. nach 2stdg. Einw. festzustellen, *G*, *E* u. *F* sind vor dem Gebrauche mit Säure u. darauf mit W. auszuspülen. — Resultate befriedigend. (ZA. **30**. 279—82. Proskau. Lab. d. Kgl. pomolog. Inst.) Hefelmann.

Otto Vogel, ***Über eine abgeänderte Form des Wiborgh'schen Apparates zur Kohlenstoffbestimmung***. Die vom Vf. bewirkte Verbesserung des Wiborgh'schen App. (**87**. 968) bezieht sich auf die von M. A. v. Reis (**88**. 765) gerügten Übelstände u. verhindert, daß, wie beim Reis'schen App., durch eine kleine Unvorsichtigkeit die Fl. im Entwicklungskolben bei zu heftigem Kochen den Gummipfropfen berührt. — Der Apparat (Fig. 14) besteht aus einem langhalsigen Kolben, dessen Kugel von 0,4 bis 0,5 g Einwage fast ganz erfüllt wird. Der oben erweiterte Hals dient als Kondensator und verhindert die Berührung der Säure mit dem Kautschukstopfen. In letzteren ist der Hahntrichter eingelassen. Das dickwandige Ableitungsrohr ist mit dem Kolbenhalse verschmolzen u. besitzt zwei ganz kleine, halbkugelförmige Erweiterungen zum Zuückhalten etwa mitgerissener Tropfen. Das Meßgefäß ist mit einfach durchbohrtem Kautschukstopfen verschlossen. Durch die

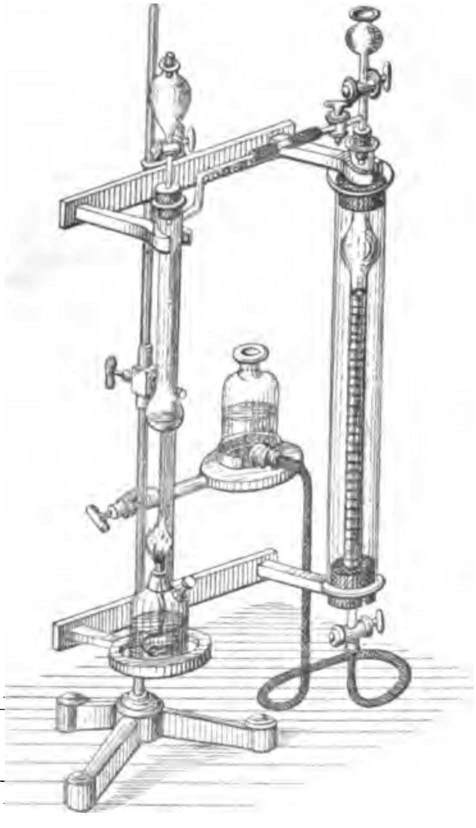


Fig. 14.

Bohrung geht ein ⊢-Rohr, das seitlich mit dem Entwicklungsgefäfs verbunden ist, oben einen Hahntrichter und aufserdem zwei Glashähne trägt. Die Montierung des Apparates ergiebt die Figur. — Um zu erkennen, ob alles Eisen gel. ist, hält man einen kleinen Spiegel unter das Entwicklungsgefäfs. CO_2 führt man, wie bekannt, in das Mefsgefäfs über, schliefst den Hahn des Leitungsrohres, entfernt den Brenner und Bügel am Mefsrohr u. schwenkt das ganze Gestell. — LENOIR u. FORSTER, Wien, fertigen den Apparat. (St. **11.** 486—87.) HEFELMANN.

J. H. Vogel, *Die Bestimmung des Kalkes in Phosphaten bei Anwendung der Glaser'schen Methode.* Auf Grund zahlreicher Versuche kommt Vf. zu dem Schlufs, dafs nach GLASER's Vorschrift (**90.** I. 296) eine quantitative Fällung des Kalkes nicht immer erfolgt, dafs man vielmehr nur bei Innehaltung der von JONES angegebenen Modifikation (**91.** I. 280) ein durchweg CaO-freies Filtrat erhält. Der $CaSO_4$-Nd. kann nach JONES samt dem Filter verascht werden. — Der Analysengang bei Phosphaten hat sich wie folgt zu gestalten: Ausfällung des CaO nach JONES, im Filtrate nach Verjagung des A. Ausfällung mit NH_3, sofort nach der Fällung unter Vermeidung jeden weiteren Kochens Filtration (Auswaschen unnötig), Auflösung des Nd. u. gleichzeitige Fällung mit möglichst geringen Mengen Molybdänlsg. (50 ccm), Filtration, im Filtrate Ausfällung von Fe_2O_3 u. Al_2O_3 mittels NH_3 (nach Neutralisation noch mindestens 10 ccm konz. NH_3), einmaliges Aufkochen, Filtrieren, Glühen u. Wägen von $Fe_2O_3 + Al_2O_3$. (ZAng. 1891. 357—59. [Mai.] Coimbra.) HEFELM.

Rodolfo Namias, *Mafsanalytische Bestimmung des Eisens mit Dichromat und Zinnchlorür.* Die Grundlage der Methode ist folgende: Bringt man in eine mit HCl angesäuerte Lsg. eines Ferrosalzes einen Überschufs einer Lsg. von Dichromat, hernach einen oder zwei Tropfen einer Jodlsg. u. Stärkelsg. u. dann nach u. nach eine Lsg. von Zinnchlorür, so wirkt letzteres in folgender Reihenfolge reduzierend: Zuerst auf das überschüssige Dichromat, dann auf das Jod und zuletzt auf das Ferrisalz, so dafs, wenn die Färbung der Stärke durch das Jod verschwindet, der ganze Überschufs des Dichromats bereits reduziert ist, während das Ferrisalz noch intakt ist. Zur Lsg. des Dichromats verwendet man 5 g Salz auf 1 l W. 1 ccm dieser Lösung entspricht 0,0057 Fe. Die Lsg. des Zinnchlorürs mufs so sein, dafs ungefähr 1 ccm auch 1 ccm der Dichromatlsg. entspricht. Man l. daher, wie die Rechnung ergiebt, 6 g reines Zinn in HCl u. bringt die Lsg. auf 1 l. Die Lsg. mufs stark sauer sein, weil sie sich dann besser hält. Zur Aufbewahrung der Zinnlsg. beschreibt Vf. einen einfachen Apparat, ähnlich dem bekannten, von FRESENIUS angegebenen, bei welchem statt der Luft CO_2 in das die Zinnchlorürlsg. enthaltende Gefäfs nachdringt, sobald erstere ausfliefst. Zur Ausführung der Methode hat man zuerst das Verhältnis zwischen Dichromat- und Zinnchlorürlsg. festzustellen. Man nimmt ein bestimmtes Volum der ersteren, säuert leicht mit HCl an und fügt einige Tropfen Jod- und Stärkelsg. zu. Dann läfst man aus der Bürette Zinnchlorürlsg. bis zur Entfärbung der Jodstärke zufliefsen. Zu bemerken ist, dafs wegen der Anwesenheit des Chromoxydsalzes die Fl. sich nicht vollständig entfärbt, sondern grünblau bleibt. Ist die Fl. hinreichend verdünnt, so ist der Übergang deutlich sichtbar. Das Verhältnis zwischen dem Dichromat u. Eisen kann man nach dem Gewichte berechnen, besser ist es indes, noch einen direkten Versuch zu machen. Man wägt sich etwas reines Eisen ab, l. dasselbe vor Luft geschützt in HCl, giebt überschüssige Dichromatlsg. zu und bestimmt den Überschufs, wie angegeben, mit Zinnchlorür. Wendet man reines Dichromat an, so stimmt der nach dem Gewichte berechnete Titer mit dem gefundenen fast vollkommen überein. Die durch Einw. der Zinnchlorürlsg. verschwundene Jodstärkefärbung erscheint nach einiger Zeit durch Einw. des Ferrichlorids wieder, was aber auf die Bestimmung ohne Einflufs ist. (Gz. **19.** 473—76. 15/5. [März.] Mailand.) SACHSSE.

L. Blum, *Über Manganammoniumferrocyanür.* Versetzt man die saure Lsg. eines Mn-Salzes mit Kaliumferrocyanür, so scheidet sich Manganferrocyanür, $Mn_2Fe(CN)_6$, ab, event. auch ein saures Mn-Salz nach der Gleichung:

$$K_4Fe(CN)_6.3H_2O + MnCl_2 + 2HCl = MnH_2Fe(CN)_6 + 4KCl + 3H_2O.$$

Fällt man dagegen eine NH_4Cl enthaltende, ammoniakalische Mn-Lsg. durch $K_4Fe(CN)_6$, so entsteht stets die Verb. *Manganammoniumferrocyanür*, $Mn(NH_4)_2Fe(CN)_6$, quantitativ nach der Gleichung:

$$K_4Fe(CN)_6.3H_2O + MnCl_2 + 2NH_4Cl = Mn(NH_4)_2Fe(CN)_6 + 4KCl + 3H_2O.$$

Die Bildung der Verb. erfolgt demnach ganz analog wie die anderer, bekannter Manganammoniumsalze. (ZA. **30**. 282—83. Esch a. d. Elz.) HEFELMANN.

L. Blum, *Über eine neue Methode zur volumetrischen Bestimmung des Mangans.* Das Verfahren beruht auf dem nämlichen Prinzip wie die volumetrische Bestimmung des Zn nach ED. DONATH u. G. HATTENSAUR (**90**. I. 731), nämlich darauf, daſs in einer Weinsäure enthaltenden, ammoniakalisch gemachten Mn-Lsg., welche gleichzeitig Fe_2O_3 und NH_4Cl enthält, durch Ferrocyankaliumlsg. von bekanntem Gehalte alles Mn als Manganammoniumferrocyanür ausgefällt wird. — Da in dieser Lösung Fe_2O_3 nicht ausgefällt wird, so wird die Endreaktion durch eine Tüpfelprobe erkannt. Zu diesem Zwecke säuert man einen Tropfen der Lsg. mit Essigsäure an (auf einer weiſsen Porzellanplatte), wobei ein Überschuſs an $K_4Fe(CN)_6$ eine Blaufärbung erzeugt. Manganammoniumferrocyanür setzt sich in essigsaurer Lsg. mit einem Fe-Salze nicht um, wohl aber mit Essigsäure:

$$Mn(NH_4)_2Fe(CN)_6 + 2(CH_3CO_2H) = MnH_2Fe(CN)_6 + 2(CH_3CO_2NH_4).$$

Zur Titerstellung der $K_4Fe(CN)_6$-Lsg. dient reines $MnCl_2.4H_2O$, da käufliches gelbes Blutlaugensalz Na-Ferrocyanür enthält. Man l. 10 g $MnCl_2.4H_2O$ in 500 ccm Wasser und pipettiert davon 50 ccm in ein kleines Becherglas ab, versetzt diese mit einigen Tropfen Fe_2Cl_6-Lsg., ferner mit 20 ccm k: gesättigter NH_4Cl-Lsg., 30 ccm Weinsäurelösung (1 : 2) u. dann mit konz. NH_3 bis zum starken Überschusse, erhitzt zum Sd. und titriert mit einer $K_4Fe(CN)_6$-Lsg. (38,487 g im Liter), bis ein Tropfen der ammoniakalischen Fl. samt dem darin suspendierten blaſsrötlichen Nd. mit einem Tropfen Essigsäure eine bläuliche Färbung giebt. — Ist die zur Titration fertige ammoniakal. Fe-Lsg., wie in Thomasroheisen, grünlichgelb bis tiefgelb gefärbt, so ist die Endrk. unscharf; bei Mn-Erzen dagegen ist diese Lösung meist farblos und die Endreaktion scharf. — *Ausführung.* 5 g Mn-Erz l. man in sd. HCl, ohne die Gangart abzufiltrieren, verd. auf 250 ccm und pipettiert 50 ccm = 1 g in ein Becherglas ab. Alsdann giebt man eventuell einige Tropfen Fe_2Cl_6-Lsg. hinzu u. versetzt mit 20 ccm kalt gesättigter NH_4Cl-Lsg., 30 ccm Weinsäurelösung (1 : 2) und mit NH_3 bis zum starken Vorwalten; darauf erhitzt man zum Sd. u. läſst aus der Bürette unter gutem Umrühren $K_4Fe(CN)_6$-Lösung zuflieſsen, bis ein mit dem Glasstabe entnommener Tropfen mit konz. Essigsäure auf einer Porzellanplatte an der Berührungsstelle Blaufärbung zeigt. — Enthält ein Mn-Erz neben Fe_2O_3 etwas FeO, so oxydiert man die Erzlösung in HCl mit etwas HNO_3, da sonst zu hohe Mn-Gehalte gefunden werden. Zn erhöht den Mn-Wert ebenfalls, kann aber meistens vernachlässigt werden. Bei Mn-Erzen von annähernd bekanntem Mn-Gehalt wägt man direkt 1 g ab u. titriert die Lsg. in HCl. — Resultate stimmen mit VOLHARD's $KMnO_4$-Methode ziemlich gut überein u. nähern sich der Wirklichkeit um 0,08% mehr als die nach VOLHARD. (ZA. **30**. 284—88. Esch a. d. Elz.) HEFELMANN.

A. Joly u. **E. Leidié**, *Nachweis und Trennung der Platinmetalle.* Vf. nehmen

an, daſs das Osmium u. Ruthenium nach dem Verfahren von DEVILLE u. DEBRAY und das Iridium durch Blei vorher abgeschieden sei. Die Rückstände dieser verschiedenen Behandlungen werden in salzsaurer Lösung kleine Mengen von Platin, Palladium, Rhodium mit gewöhnlichen Metallen, welche in den Mineralien vorhanden sind, wie Blei, Eisen, Kupfer, Wismut, Zinn etc. enthalten. Die genannten Metalle verhalten sich gegen Kaliumnitrit verschieden. Auf successiven Zusatz desselben zu Palladiumchloridlösung erfolgt Verfärbung, und wenn jene neutral geworden ist, so hat sie eine charakteristische Goldfärbung angenommen. Nach Konzentration scheiden sich Krystalle von Palladiumnitrit ab, welche namentlich bei Gegenwart von Chloralkalien in der Wärme wl. sind. Platin wird unter denselben Bedingungen in farbloses Platonitrit verwandelt. In einer warmen und verd. Lsg. von Rhodiumchlorid ruft K-Nitrit die Bildung eines farblosen krystallinischen Nd. hervor, der aus dem Doppelsalze besteht. Diese Rkk. lassen sich zur Trennung der genannten Metalle benutzen. (Cr. **112**. 1259—61. [1/6.*].) SACHSSE.

Anton Baumann, *Neue Methoden der quantitativen Analyse.* (Forts. v. **91**. I. 761. 1001.) III. *Bestimmung von Blei, Wismut und Barium.* 7. *Pb-Bestimmung.* $PbCrO_4$ ist etwas l. in verd. HNO_3, ganz unl. in Essigsäure. Man versetzt die Pb-haltige Fl. zunächst mit Na-Acetat (1—2 g), erhitzt die Fl. zum Sd. und setzt allmählich eine Lsg. von $K_2Cr_2O_7$ zu, bis die über dem Nd. stehende Fl. deutlich gelb gefärbt ist, vermeidet aber einen zu groſsen Überschuſs. Man filtriert das $PbCrO_4$ ab, wäscht es mit W. aus, breitet das Filter auf einer Glasplatte aus u. spritzt den Nd. mit verd. H_2SO_4 vom Filter direkt in den weiteren Raum des Entwickelungsgefäſses. In den kleinen eingeschmolzenen Glascylinder dieses Gefäſses bringt man 5—6 ccm ca. 2%-ig. H_2O_2-Lsg., verb. das Entwickelungsgefäſs mit dem Gasmeſsapparat, vermischt u. schüttelt nach dem Temperaturausgleich die beiden Fll., wie früher beschrieben wurde (l. c.). Das abgelesene O-Vol., auf 0° u. 760 mm Druck reduziert, giebt mit 4,9776 multipliziert das gesuchte Gew. PbO in Milligrammen. — Bei mehr als 200 mg $PbCrO_4$ muſs man dasselbe erst mehrere Stunden mit der verd. H_2SO_4 in Berührung lassen vor der gasvolumetrischen Bestimmung der in Freiheit gesetzten H_2CrO_4. — Schneller gelangt man *indirekt* zum Ziele, indem man die Pb-Lsg., welche nur sehr wenig überschüssige HNO_3 enthalten darf, in ein 100 ccm-Kölbchen giebt, mit W. bis zu 50 ccm verd., 1 g Na-Acetat zusetzt und mit einer gemessenen Menge titrierter $K_2Cr_2O_7$-Lsg. in der Hitze fällt, darauf bis zur 100 ccm-Marke auffüllt und in einem aliquoten Teile der Fl., 30—50 ccm, nach Zusatz von 10 ccm verd. H_2SO_4 das unzers. $K_2Cr_2O_7$ gasvolumetrisch bestimmt. — Statt 100% PbO wurden 100,14, bez. 100,08% erhalten. 8. *Bi-Bestimmung.* Gieſst man eine möglichst neutrale Lösung von $Bi_2(NO_3)_6$ in h. $K_2Cr_2O_7$-Lsg., so fällt orangerotes $Cr_2O_7(BiO)_2$ aus, das sich leicht filtrieren u. auswaschen läſst. Die Bi-Lsg. enthalte nur sehr geringe Mengen freier HNO_3. Man gieſst die Lsg. in h. $K_2Cr_2O_7$-Lsg. mit der Vorsicht ein, daſs letztere noch etwas vorwaltet. Der Nd. muſs durch die ganze M. orangegelb und so dicht sein, daſs die überstehende Fl. sich in kürzester Zeit klärt. Man kocht nun 10 Minuten lang, filtriert den Nd. ab u. wäscht durch Kochen u. Dekantieren mit h. W. aus. Hierauf l. man das $(BiO)_2Cr_2O_7$ in wenig verd. HCl auf, spült die Lsg. in den weiteren Raum des Entwickelungsgefäſses, giebt 10 ccm verd. H_2SO_4 (1 : 5), in den kleinen Glascylinder 2—10 ccm 2%-ig. H_2O_2-Lsg. u. bestimmt die H_2CrO_4 durch Mischen u. Schütteln der Fll. gasvolumetrisch. 1 ccm O (bei 0° u. 760 mm Druck) = 5,192 mg Bi_2O_3. — Statt 100%, 99,75, bez. 99,92% Bi_2O_3 gefunden. Wie beim Pb kann man auch hier schneller *indirekt* verfahren.

9. *Ba-Bestimmung.* Zur direkten Bestimmung erhitzt man die Ba-Lsg. zum Sd. u. setzt $(NH_4)_2CrO_4$-Lsg. bis zum deutlichen Vorwalten zu, filtriert das ausgeschiedene $BaCrO_4$ ab, wäscht mit verd. $(NH_4)_2CrO_4$-Lsg. die am Glase haftenden Teile, sowie den Nd. aus u. benutzt schlieſslich zur völligen Auswaschung des $BaCrO_4$ stark verd.

NH_3. Man l. die im Becherglase noch haftenden Teile mit etwas verd. HCl und spritzt den Nd. gleichfalls mit stark verd. (1 : 20) HCl von 60° in den äußeren Raum des Entwickelungsgefäßes u. verfährt im übrigen wie bei Pb u. Bi 1 ccm O bei 0° u. 760 mm Druck = 3,42 mg BaO. — *Indirekt* verfährt man, wie beim Pb angegeben wurde. — Statt 100% BaO wurden gefunden: 99,96, 99,82 (direkt), 100,53, 100,14% (indirekt). (ZAng. 1891. 328—32. München. Agrikulturchem. Laboratorium der Universität.) HEFELMANN.

Karl Polstorff u. **Karl Bülow**, *Über die Trennung des Quecksilbersulfides von den Sulfiden der Arsen- und Kupfergruppe.* Es war schon früher bekannt, daſs sich HgS in einer Mischung von K_2S- u. KOH-Lsg. auflöst, während Ag_2S, PbS, Bi_2S_3 u. CuS ungel. bleiben, u. daſs HgS aus dieser Lsg. durch NH_4Cl wieder gefällt wird. Diese Rk. ist eine quantitative u. ermöglicht eine scharfe Trennung des Hg von den Metallen der Cu-Gruppe, ausgenommen von Cd. Die Sulfide des As, Sb u. Sn gehen mit HgS glatt in Lsg.; während aber durch Erwärmen dieser Lsg. mit NH_4Cl die Trennung des Hg von As u. Sb exakt erfolgt, gelingt die Trennung vom Sn nicht. — Zu den Trennungen benutzen Vff. eine Mischung gleicher Voll. K_2S- u. KOH-Lsg. von äquivalentem Gehalte (15% KOH), die man erhält, wenn man 15%-ig. KOH-Lsg. mit H_2S sättigt, darauf ein gleiches Vol. KOH-Lsg. zufügt und nach mehrtägigem Stehen filtriert. Die KOH-Lsg. u. die NH_4Cl-Lsg. befreit man durch Zusatz kleiner Mengen K_2S-, bez. $(NH_4)HS$-Lsg. von Fe.

1. *Bestimmung von Hg als HgS.* Man l. 0,2 g $HgCl_2$ in 250—300 ccm W., giebt 15—20 ccm 25%-ig. HCl zu u. fällt mit H_2S bei 90°. Zum Auswaschen des HgS, sowie von Sulfidniederschlägen überhaupt, empfiehlt sich ein Zusatz von etwas HCl oder HNO_3 zum H_2S-haltigen Waschwasser (F. RASCHIG, Diss. Berlin 1885, S. 3, hat dies schon vorgeschlagen zum Auswaschen von CuS, um dessen Übergang in den von SPRING beschriebenen (B. **16**. 1142) Colloidalzustand zu verhindern. D. Ref.) — Bei allen Trennungen bestimmen Vff. Hg als HgS wie folgt: Der Sulfidniederschlag wird abfiltriert, in ein Becherglas gespritzt mit h. W., auf dem Wasserbade erwärmt, 20—25 ccm K_2S-KOH-Mischung zugesetzt, nach dem Verd. auf 250—300 ccm aufgekocht u. von den ungel. Sulfiden abfiltriert. Das Filtrat erwärmt man mit NH_4Cl-Lsg., das ausgeschiedene HgS wird abfiltriert, Filter u. Nd. in der Kälte mit HCl u. $KClO_3$ bis zur Entfärbung digeriert, dann auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Cl-Geruches erwärmt und aus der filtrierten Lsg., wie oben angegeben, Hg als HgS gefällt.

2. *Trennung des Hg von Ag, Pb, Bi u. Cu.* Gelingt nach obiger Methode sehr scharf. — Betreffs der Cu-Bestimmung nach ROSE als Cu_2S bemerkt POLSTORFF, daſs beim Glühen des CuS-Nd. mit S im H-Strom die von J. UHL (B. **23**. 2153) erwähnte partielle Reduktion zu Cu nicht eintritt, wenn man bis zum Verschwinden des SO_2-Geruches auf ganz kleiner Flamme und dann erst einige Minuten scharf erhitzt. — CdS konnte von HgS durch K_2S-KOH-Mischung ebensowenig getrennt werden wie durch Sd. mit mäſsig konz. HNO_3 (entgegen der verbreiteten Annahme). ROSENBLADT (ZA. **24**. 15) konnte mittels K_2CS_3 zwar HgS von PbS, CuS u. Bi_2S_3, nicht aber von CdS trennen. HgS scheint mit CdS eine sehr beständige Verb. einzugehen.

3. *Trennung des Hg von As und Sb.* Nach der Abscheidung des Hg nach 1. fällt man im Filtrat As durch Ansäuern mit HCl als As_2S_5, löst den Nd. in h. NH_4HS-Lsg., verdampft zur Trockne, oxydiert den Rückstand erst kalt, dann warm mit HCl u. $KClO_3$ u. fällt die mit NH_3 übersättigte filtrierte Lsg. mit Mg-Mixtur. Sb führt man aus der Lsg. in K_2S-KOH-Lsg. in Sb_2S_3 über, l. dieses in NH_4HS-Lsg., verdampft zur Trockne, oxydiert mit rauchender HNO_3, glüht und wägt es als Sb_2O_4. — Eine quantitative Trennung von HgS u. SnS_2 nach dem fraglichen Verfahren gelang nicht.

In einer Nachschrift bemerkt POLSTORFF, dafs die Trennung des Hg von den Metallen der Cu- u. As-Gruppe nach ROSE mittels H_3PO_3 für Hg stets zu niedrige Resultate liefert. Eines der anderen Metallchloride scheint lösend auf Hg_2Cl_2 zu wirken. Die Differenzen betrugen mehrere Prozent Hg. (Ar. **229**. 292—309. [12/5.] Göttingen.) HEFELMANN.

A. J. Ferreira da Silva, *Ammoniumselenit als Reagens auf Alkaloide.* Das Reagens, eine schwefelsaure Lsg. des Selenits, wurde von LAFON (**85**. 626) vorgeschlagen u. zur Nachweisung von Codeïn u. Morphin benutzt, welche damit eine grüne Färbung geben. Vf. beschreibt nunmehr das Verhalten der folgenden Alkaloide gegen das Reagens (1 g Ammoniumselenit in 20 ccm Schwefelsäure gelöst). *Atropin* keine Färbung. *Aconitin* erst nach 20 Min. schwache Rotfärbung. *Berberin* gelbgrüne Färbung, nach u. nach braun, rot, weinrot. *Brucin*, rötliche Färbung, dann orange, bernsteingelb, kein Nd. *Caffeïn* ohne sofortige Färbung, nach mehreren Stunden rötlich, mit schwachem, nicht rötlichem Nd. *Cinchonidin* u. *Cinchonin* ohne Einw. *Cocaïn* zunächst ohne Einw., später wie beim Caffeïn. *Curarin*, schwach violett, nach einiger Zeit rot. *Delphin*, schwach rötlich, in Violett übergehend, kein Nd. *Digitalin*, ohne sofortige Färbung, später gelblich mit rötlichem Nd. *Eserin*, citronengelb, dann orange. *Morphin*, blaugrün, später kastanienbraun. *Narcotin*, bläuliche Färbung, die violett u. dann rötlich wird. *Narceïn*, gelbgrün, bräunlich u. rot werdend, mit rotem, sehr deutlichem Nd. *Papaverin*, Blaufärbung, dann grün, grüngelb, blauviolett u. endlich rot-bläulicher Nd. *Pilocarpin* nichts. *Solanin*, gelb, dann bräunlich. Nach einiger Zeit bildete sich ein rötlicher Ring, nach mehreren Stunden war die Fl. rotviolett. *Saponin*, gelblich, in schwach rötlich übergehend. *Senegin*, ungefähr wie bei Saponin. *Veratrin*, gelbliche, wenig charakteristische Färbung, manchmal mit grünem Tone. Nach längerer Zeit roter Nd. u. gelbliche Fl. (Cr. **112**. 1266—68. [1/6*.].) SACHSSE.

Bertrand, *Farbenreaktionen der Zuckerarten mit Phenolen.* Erhitzt man eine kleine Menge einer Glykose mit konz. Salzsäure, welche $^1/_{1000}$ Orcin in Lsg. enthält, so entsteht eine orangerote Färbung, wenn die Glykose C_6 enthält, u. eine violettblaue, wenn diese C_5 ist. Die Mannite geben keine Rk., ebenso wenig wie die Zucker mit geschlossener Kette. Die Saccharosen, die Gummiarten, Stärke, Amygdalin etc. geben die Färbung, welche ihrer Glykose entspricht. Wendet man Phloroglucin an, so ist die Färbung immer rot. Diese Rkk. werden bedingt durch die Bild. eines Furfurols infolge der Einw. der konz. Salzsäure auf die Kohlehydrate. Mit den Pentosen entsteht gewöhnliches Furfurol, mit den Hexosen dagegen Methylfurfurol. (BPar. [3.] **5**. 932. [22/5*.].) SACHSSE.

J. Bongartz, *Zur Prüfung des Guajakols und des Benzosols.* Nach PIO MARFORI (**90**. II. 155) liefert absolut reines Guajakol mit konz. H_2SO_4 eine beständige purpurrote Färbung, während bei Ggw. von nur Spuren Kreosot, Kreosol, Kresol etc. die Mischung schmutzig graugrün erscheint. — Vf. wiederholte diese Probe sowohl mit dem aus Guajakolkalium abgeschiedenen u. fraktionierten Guajakol vom K. 202 bis 203°, mit der Fraktion von 203—210°, wie auch mit Benzosol vom F. 44—45° u. dem durch Verseifen daraus gewonnenen Guajakol. Die Fraktion 202—203° gab eine schwach kirschrote Färbung, die Fraktion 203—210° dagegen eine doppelt so starke Färbung, während sowohl Benzosol wie auch das aus diesem gewonnene reine Guajakol eine beständige hellgelbe Färbung lieferten. Die MARFORI'sche Reinheitsprüfung giebt daher eher einen Beweis für die Unreinheit des Guajakols, um so mehr, da auch das Kreosot Ph. G. III. u. ferner Kreosole mit H_2SO_4 eine sehr beständige kirschrote Färbung hervorrufen. — Reines Guajakol hat eine D. 1,117, den K. 202—203°, giebt mit konz. H_2SO_4 eine reine Gelbfärbung u. ist frei von jedem Geruche der unreinen Carbolsäure u. des Kresols. — Reines Benzosol zeigt, aufser

dem F. 44—45°, reine Hellgelbfärbung mit konz. H_2SO_4 u. beim Verseifen mit der $1^1/_2$ fachen Menge offiz. KOH-Lsg. den reinen Guajakolgeruch. *Unterscheidung von Benzosol und Salol.* Benzosol liefert mit konz. H_2SO_4 bei Ggw. von wenig Aceton eine kirschrote bis purpurrote Färbung, Salol dagegen unter gleichen Umständen nur eine bleibende Gelbfärbung mit rötlichem Stiche. Auf diese Weise ist noch 1 mg Benzosol oder reines Guajakol nachweisbar. — Ähnliche, jedoch weniger unterscheidende Färbungen liefern auch Paraldehyd u. Phosgen in Verb. mit konz. H_2SO_4. (PZtg. **36**. 370. Aachen. Städt. Apotheke.) HEFELMANN.

Eduard Lücker, *Zur Prüfung des Guajakols.* Wie BONGARTZ (s. vor. Referat) fand auch Vf. die von PIO MARFORI (**90**. II. 155) angegebene Identitätsreaktion für Guajakol nicht bestätigt. Handelsprodd., deren K. kaum über 200° lag, färbten sich nur schwach rötlich, höher sd. dagegen sehr intensiv. Guajakharz, Guajakharzsäure wie auch Guajakonsäure färben sich mit konz. H_2SO_4 intensiv purpurrot; diese Farbreaktion kommt indes nicht dem Guajakolgehalt derselben zu. Guajakol soll nach HAZIG (MCh. 1882. 822) im Guajakharz präformiert sein. (PZtg. **36**. 377.) HEFELM.

H. Molisch, *Mikrochemischer Nachweis des Caffeïns in der Kaffeebohne.* Mehrere Schnitte auf dem Objektträger in einen Tropfen HCl gelegt u. nach ca. einer Minute mit 3°/₀ $AuCl_3$-Lsg. versetzt, zeigen bei schwacher Vergröfserung nach dem teilweisen Verdampfen der Fl. gelbliche, häufig büschelförmig ausstrahlende charakteristische Nadelkrystalle von Coffeïngoldchlorid. Man kann auch die Schnitte auf dem Objektträger in einem Tropfen W. bis zum Aufwallen erhitzen, das W. verdunsten; das gelatinöse Extrakt giebt an Bzl. Coffeïn ab, welches sich am Rande des Tropfens durch Ausscheidung der Krystalle bemerkbar macht. (Histol. d. pflanzl. Genufsm. Jena 1891; VNa. **4**. 443.) PROSKAUER.

O. Schweissinger, *Über den Nachweis von Thranen in Pflanzenölen.* Alle sog. Farbenrkk. mit Laugen u. Säuren, sowie durch Einleiten von Chlor erwiesen sich für diesen Nachweis als unbrauchbar; dagegen wurden durch die Verseifungszahl, Jodzahl, durch den Nachweis von Lipochrom u. die Isolierung des Cholesterins befriedigende Anhaltspunkte gewonnen. So zeigte z. B.:

	ein Rüböl	Fischöl	Rüböl mit 20°/₀ Fischöl
D^{15}	0,915	0,931	0,919
Verseifungszahl	181	218	191
Jodzahl	98	142	107
F. der Fettsäuren . . .	21°	26°	23°
E. „ „ . . .	16°	19°	17°
F. des Cholesterins . . .	146°	133°	135°.

Die Lipochrom-Rk. wurde folgendermafsen ausgeführt: Einige Krystalle des durch Verseifung von 10 g des Öles u. Ausschütteln des auf 500 ccm verd. Seifenlsg. mit Ä. gewonnenen Cholesterins oder Phytosterins wurden in wenig Chlf. gelöst u. konz. H_2SO_4 zugefügt. Es trat sofort die blaue Lipochromreaktion ein, falls Cholesterin vorhanden war, auch dann, wenn dasselbe aus einem mit nur 20°/₀ Fischöl verfälschten Rüböle stammte. Aufserdem ist auch noch die SALKOWSKY'sche Rk. empfehlenswert (**87**. 1473.) (PCH. **31**. 113; VNa. **4**. 440—41.) PROSKAUER.

A. J. Swaving, *Sättigungszahlen für die flüchtigen Fettsäuren der niederländischen Buttersorten.* Auf Grund seiner Verss. stellt Vf. folgende Sätze auf: 1. Die Bildung der flüchtigen Fettsäuren in der Butter ist sowohl abhängig von der Lactation als von der Fütterung. 2. Beim Eintritte der Lactation steigt der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren, im Verlaufe derselben fällt er. Im Anfange des Weideganges steigt die Menge der flüchtigen Fettsäuren oder wird auf einem ziemlich hohen Stande

erhalten. Bei fortgeschrittener Jahreszeit nimmt die Menge wieder ab. Futterrübenblätter scheinen die Sättigungszahl herabzudrücken; Heu u. Leinkuchen geben ziemlich gleiche Zahlen wie Wiesengras im Spätherbste. 3. Wegen der grofsen Abwechslung der Zeit, in welcher die Lactation eintritt, wegen des Einflusses des verschiedenartigen Futters auf die Menge der flüchtigen Fettsäuren lassen sich weder für die einzelnen Provinzen, noch für die einzelnen Monate mafsgebende Grenzzahlen feststellen. Als untere Grenze für die Beurteilung der Butter im allgemeinen auf grund des Reichert-Meissl-Wollny'schen Verfahrens dürfte die Sättigungszahl 19 ccm $^1/_{10}$ normales Alkali für 5 g ausgeschmolzenes Butterfett als statthaft bezeichnet werden können. (LVSt. **39.** 127—41. Breda. Landw. Vers.-Stat.) Sachsse.

Depaire, *Beobachtungsbefunde mit dem Oleorefraktometer.* Das von Amagat u. Jean (**91.** I. 374) angegebene Oleorefraktometer wird nicht wie das Abbé'sche mit W., sondern mit einem charakteristischen Fette bei Temperaturen von 22 u. 45° angewandt. Hat man Öle zu untersuchen, so mufs man bei 22°, mit festen Fetten bei 45° arbeiten. Vf. stellte den Brechungsindex verschiedener Buttersorten aus verschiedenen Gegenden unter Berücksichtigung der Jahreszeit fest u. fand Schwankungen der Indices von 35—39°; Oleomargarinesorten schwankten von 9—17°. Mischungen einer Butter vom Index 38° u. einer Oleomargarine mit 10° lieferten:

Butter	mit	10%	Oleomargarine	36°	Butter	mit	50%	Oleomargarine	26°
„	„	20 „	„	34°	„	„	60 „	„	21°
„	„	30 „	„	31°	„	„	70 „	„	18°
„	„	40 „	„	29°	„	„	80 „	„	15°.

Vf. folgert, dafs sich das Instrument als sehr brauchbar zur Auffindung von Butterfälschungen erweise, wenn sich auch nicht immer die Natur und Art der Verfälschungen erkennen lasse. (RFa. 1890. 15/11; VNa. **4.** 437—38.) Proskauer.

J. Pinette, *Methode der Butteruntersuchung.* In einem mit Glasstäbchen versehenen Wägegläschen werden ca. 5 g Butter abgewogen, davon ca. 2 g in eine ca. 230 ccm fassende u. bis zur Marke 200 kalibrierte Scheidebürette übergeführt u. das genaue Gewicht durch Zurückwägen bestimmt. Mit der im Wägegläschen zurückgebliebenen Butter wird die Wassergehaltsbestimmung ausgeführt. Das in der Bürette befindliche Butterfett wird in 100 ccm Ä.-PAe.-Gemenge (1 : 1) gel.; man läfst absetzen, fügt 20 ccm A. u. so viel W. hinzu, dafs die gesamte Flüssigkeitsschicht 200 ccm beträgt, u. schüttelt so lange, bis die oberste Schicht vollkommen klar bleibt. Der Stand der beiden Schichten wird abgelesen. Ein aliquoter Teil der äther. Lsg. giebt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels die Menge des Butterfettes an; in einem Teile der wss. Lsg. wird das Chlornatrium bestimmt. Die Aschenbestimmung in der Butter wird nicht ausgeführt; dafür setzt man die Zahl 0,2% an. (ChZ. **14.** 1570; VNa. **4.** 433—34.) Proskauer.

G. König, *Die besten Methoden zur Untersuchung von Nahrungsmitteln. Analyse der Milch.* (Forts. von **91.** II. 94). Zur Fettbestimmung extrahiert Vf. entweder den Trockenrückstand im Hofmeister'schen Schälchen mit Ä. im Soxhlet-Apparate oder wendet die Soxhlet'sche aräometrische Methode an. Die Bestimmung der Gesamtalbuminate u. des Milchzuckers erfolgt nach Ritthausen. (PRu. **30.** 353—59.) Hefelmann.

K. A. H. Mörner u. **John Sjögvist**, *Harnstoffbestimmungsmethode.* Nach derselben werden 5 ccm Harn in einem Kolben mit 5 ccm einer gesättigten Chlorbariumlsg., in welcher 5% Bariumhydrat gelöst sind, gemischt. Hierauf werden 100 ccm Ätheralkohol (2 Tle. A. von 97% u. 1 Tl. Ä.) zugefügt u. das Gemisch bis zum nächsten Tage in verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt. Der Nd. wird abfiltriert u.

mit Ä.-A. gewaschen. Der Ä.-A. wird aus dem Filtrate bei 55° (nicht über 60°) abdestilliert, wobei die Luftverdünnung durch eine Wasserstrahlpumpe sehr vorteilhaft ist. Ist die Fl. bis auf 25 ccm abdestilliert, so wird etwas W. u. gebrannte Magnesia (um das NH_3 vollständig auszutreiben) zugesetzt u. das Abdampfen fortgesetzt, bis die Dämpfe keine alkalische Rk. mehr zeigen, was in der Regel der Fall ist, wenn die Fl. auf 15—20 ccm eingeengt ist. Die Fl. wird dann in einen Kolben übergeführt, mit einigen Tropfen konz. Schwefels. vers. u. auf dem Wasserbade eingeengt. Der Stickstoff wird nach KJELDAHL bestimmt, aus der gefundenen Ammoniakmenge wird der Harnstoff berechnet. Vff. schliefsen mit der Mitteilung zahlreicher Verss., welche sie zur Prüfung der Brauchbarkeit der Methode angestellt haben. (CPh. **5**. 150—52. 6/6.) SACHSSE.

Leo Grünhut, *Über Röse's Verfahren zur Bestimmung des Alkohols*. Nach BR. RÖSE soll unter gewissen Bedingungen Alkohol durch $KMnO_4$ in saurer Lösung wie folgt oxydiert werden:

$$5C_2H_6O + 12KMnO_4 + 18H_2SO_4 = 10CO_2 + 6K_2SO_4 + 12MnSO_4 + 33H_2O.$$

R. BENEDIKT hatte jüngst nach diesem Verfahren brauchbare Resultate nicht erhalten. Vf., der mit rohen Gärungsprodd. verschiedener zuckerhaltiger Flüssigkeiten arbeitete, fand RÖSE's Verfahren völlig unbrauchbar. Die Oxydation verlief nie in dem angedeuteten Sinne, so viel auch die Versuchsbedingungen modifiziert wurden; stets trat deutlicher Essigsäuregeruch auf. Vf. läfst es dahingestellt, ob die geringe Menge von Verunreinigungen die Oxydation in andere Bahnen gelenkt hat oder nicht. (ChZ. **15**. 847—48.) HEFELMANN.

H. Ost, *Die Bestimmung der Zuckerarten mit Kupferkaliumcarbonatlösung*. Nachdem in früheren Mitteilungen die Bestimmung des Invertzuckers, der Dextrose, Lävulose, Galaktose, Arabinose u. des Milchzuckers erörtert worden ist (vgl. **90**. I. 946; **90**. II. 1034; **91**. I. 244), erübrigt noch die bezügliche Mitteilung über *Maltose*. Als mittlere Reduktionswerte der Maltose, $C_{12}H_{22}O_{11}.H_2O$, in mg für 10 Minuten Kochdauer sind folgende gefunden worden:

Maltose	25	50	75	100	125	150	160	175	190	195
Faktor	1,636	1,646	1,676	1,675	1,656	1,632	1,617	1,589	1,554	1,531.

Der Faktor giebt an, wieviel unter den Verhältnissen des Vers. 1 mg Maltose mg Cu reduziert. In der Kupferkaliumcarbonatlsg. des Vfs. liegt ein Reagens vor, welches aufser anderen Vorzügen vor der FEHLING'schen Lsg. auch den besitzt, dafs die Bestimmungen namentlich der Dextrose, Galaktose u. des Invertzuckers erheblich genauer ausfallen. (B. **24**. 1634—36. 8/6.) SACHSSE.

H. Ost, *Drehungsvermögen der Lävulose u. des Invertzuckers*. Über das Drehungsvermögen der Lävulose bestehen so verschiedene Angaben, dafs manche Chemiker die Existenz verschiedener Lävulosen für wahrscheinlich halten. Die zu des Vfs. Versuchen dienende, aus Inulin dargestellte u. durch Umkrystallisieren aus A. gereinigte Lävulose war augenscheinlich identisch mit dem von HÖNIG u. SCHUBERT (**87**. 1347; **88**. 1261) beschriebenen Präparate. Sie krystallisiert über Schwefelsäure getrocknet stets wasserfrei, während die krystallisierte Lävulose von JUNGFLEISCH u. GRIMBERT (**88**. 1203) 2,5% W. enthält. Das Präparat des Vf. ist gar nicht hygroskopisch, schm. im trockenen H-Strome langsam auf 100° erhitzt u. verliert allmählich an Gewicht, in 10 Stunden bei 160° 0,75%, ohne ein konstantes Gewicht zu geben. Man kann eine rein wss. Lsg. der Lävulose zum Sirup eindampfen, ohne erhebliche Änderung des Drehungsvermögens, die Lsg. bleibt ganz wasserhell, man braucht daher das Erhitzen neutraler wss. u. alkoh. Lsgg. bei der Darstellung der Lävulose nicht zu fürchten. Sei p die Gramme Substanz in 100 g Lsg., so liegen

die Drehungswerte für p = 3 bis 30 annähernd auf einer Geraden, welche nach der Formel:

$$[\alpha]_D^{20} = -(91{,}90 + 0{,}111\,p)$$

gezogen ist. Für sehr verd. Lsgg. fällt die Kurve stark ab, wie dies ähnlich auch für Dextrose von TOLLENS beobachtet ist. Gleichzeitig giebt Vf. neben seiner Kurve auch die Drehungskurven von HÖNIG u. JESSER (**88**. 1261) u. die von JUNGFLEISCH u. GRIMBERT. Die erstere giebt für $p < 25$ kleinere, für $p > 25$ größere Werte, als sie Vf. findet, während die Werte von JUNGFLEISCH u. GRIMBERT durchweg um 10% niedriger sind, so daſs zu vermuten ist, ihre Lävulose habe außer den in Rechnung gezogenen 2½% W. noch 3% optisch indifferente Beimengungen enthalten.

Mit Hilfe dieser Ergebnisse konnte nun die Frage nach dem wahren Drehungsvermögen des Invertzuckers aufs neue erörtert werden. Vf. berechnet dasselbe unter der Voraussetzung, daſs der Invertzucker aus gleichen Teilen Dextrose u. Lävulose besteht, u. daſs den Invertzuckerlsgg. vom Prozentgehalte p das halbe Drehungsvermögen der Summe der Drehungen von p-Lävulose und p-Dextrose zukommt, nach seiner Formel für Lävulose u. nach der von TOLLENS für Dextrose, und vergleicht damit die gefundenen Werte. Die Übereinstimmung ist eine recht gute und würde noch besser sein, wenn, wie möglich ist, das Drehungsvermögen der Dextrose von TOLLENS um 0,1—0,2° zu hoch bestimmt ist. Invertierter Rohrzucker besitzt bekanntlich, je nach der Ausführung der Inversion, ein verschiedenes Drehungsvermögen. Diese Widersprüche lassen sich teils durch eine Drehungsverstärkung durch die Anwesenheit der invertierenden Säuren, teils durch eine Drehungsverminderung infolge weiter gehender Zers. der Monosaccharide, namentlich der empfindlichen Lävulose erklären. Die Versuche des Vfs. bestätigen durchaus die Ansicht GUBBE's (**85**. 343), daſs die Anwesenheit der Oxalsäure die Drehung des Invertzuckers nicht erhöht, wie Salz- u. Schwefelsäure. Sie greift auch, in 1%iger Lsg. mehrere Stunden bei 50—53° auf die Monosaccharide einwirkend, diese nicht merklich an. Bei 100° dagegen ist schon mit einer ¼%igen Oxalsäure, ebenso mit 0,1%iger HCl eine beginnende Zers. der Lävulose nachweisbar. Eine 5%ige Essigsäure drückt schon in der Kälte, also durch bloſse Anwesenheit das Drehungsvermögen des Invertzuckers von 20,3 auf 19,77 herab, entgegen den Angaben von JUNGFLEISCH und GRIMBERT. Auch darin haben diese Chemiker geirrt, daſs durch Erhitzen mit reinem W. Lävulose stark an Drehungskraft einbüſse. Vf. konnte nur eine geringe Verminderung um 0,6° nachweisen. Bessere Inversionsbedingungen als GUBBE konnte auch Vf. nicht auffinden. Die bisher durch Inversion von Rohrzucker mit HCl hergestellten Invertzuckerlösungen können, streng genommen, nicht als reine Dextrose-Lävulosegemische angesehen werden. Sie enthalten stets mehr oder weniger Zersetzungsprodukte von geringerem Drehungsvermögen beigemengt. (B. **24**. 1636—45. 8/6. Hannover, techn.-chem. Lab. der Techn. Hochschule.) SACHSSE.

J. Spencer, *Bestimmung des Glycerins in der Seife.* 5 g der Seife werden in h. W. gel., mit H_2SO_4 zers., von den Fettsäuren wird abfiltriert u. nach dem Auswaschen der letzteren das Filtrat mit Bariumcarbonat neutralisiert. Man filtriert vom $BaSO_4$ u. überschüssig zugesetztem $BaCO_3$ ab, dampft die Fl. auf dem Wasserbade ein u. zieht das Glycerin aus dem Rückstande wiederholt mit einer Mischung von 1 Tl. Ä. u. 3 Tln. 95%ig. A. aus. Die Lsg. wird filtriert, eingedampft u. das zurückbleibende Glycerin nach dem Trocknen im Exsiccator gewogen. Vf. fand in den sogen. „transparenten Seifen" 5,91—36,4% Glycerin; letzteres giebt mit Pyrogallussäure u. verd. Schwefelsäure beim Erhitzen eine rote Färbung, welche auf Zusatz von Zinnchlorür rotviolett wird. (Pharm. Rec. 1891. Jan.; JPCh. [5.] **22**. 560 bis 561. 1/6.) PROSKAUER.

M. Kühn, *Fettbestimmung nach Soxhlet.* Nach WANGERIN erhält man

bei der aräometrischen Milchfettbestimmung nach SOXHLET trotz Ausschleuderns oft nur eine geringe Menge Ätherfettlösung, und es erfordert bei der breiten Fläche dieser Fl. viel Vorsicht, wenn nicht durch event. Hinaufdrücken von der Serumlsg. die Spindel verunreinigt werden soll. Die Verwendung eines festen Körpers behufs Hebung der Ätherfettlsg. ist auch nicht zu empfehlen. Quecksilber wäre am geeignetsten, ist jedoch in Anbetracht der Verluste ein zu teures Material. Vf. hat deshalb W. angewandt. Er versieht die Schüttelflaschen mit einem dreifach durchbohrten Pfropfen; in der einen Öffnung desselben befindet sich ein rechtwinklig gebogenes Rohr mit dem Gebläseballon, in der mittleren ein bis auf den Boden des Gefäfses reichender Scheidetrichter u. in der dritten wieder ein rechtwinkliges, etwas längeres Rohr, das mit dem Aräometerrohr verbunden ist. Man läfst bei geöffnetem Quetschhahn so lange Wasser aus dem Scheidetrichter zufliefsen, bis die Ätherfettlösung fast den Pfropfen erreicht hat und drückt letztere dann mit dem Ballon in das Aräometerrohr. Noch handlicher wird der Apparat, wenn man nur ein bis auf den Boden der Flasche reichendes u. ein kürzeres Rohr anbringt und durch das erstere W. einfliefsen läfst und so die Ätherfettlösung in das Aräometerrohr drängt. Hierbei verfährt man am besten so, dafs man den langen Gummischlauch u. das lange Rohr zunächst mit W. füllt. Luftblasen dürfen nicht vorhanden sein. Dann schliefst man den Quetschhahn. Auf das kürzere Rohr wird der kurze Schlauch geschoben und selbiger mittels eines zweiten Quetschhahnes gesperrt. Man entfernt den gewöhnlichen Pfropfen von der Schüttelflasche und führt die so vorbereiteten Röhren in die Flasche ein, ohne durch Aufrühren des Serums die Fettlsg. trübe zu machen. Alsdann läfst man die Fettlösung in das Aräometerrohr eintreten. Die Resultate, welche man nach dieser Modifikation erreicht, stimmen gut mit der Originalmethode überein. (MZ. **20.** 470—71. 20/5. Proskau. Milchw.-Inst.) PROSK.

Auguste Lambert, *Optische Bestimmung des Morphins.* Das Rotationsvermögen des Morphins nimmt zu, sobald seine Lsg. schwächer wird, u. z. um 12′ bei Erniedrigung der Menge um $^1/_{1000}$, oder um 2° für eine Gehaltsverminderung von $^1/_{100}$. Wenn man also die Mengen des Morphins variieren läfst von 2,5—0,8%, erhält man für $[\alpha]_D$ Werte, welche zwischen —119 u. —122° 24′ liegen, bezw. bei Reduktion bei —124°. Man kann daher das Drehungsvermögen durch die Gleichung $[\alpha]_D = -(124-2p)$ ausdrücken, worin p die g wasserhaltigen Morphins in 100 ccm Lsg. bedeutet. Kennt man die Ablenkung $\alpha°$, welche eine Lösung im 200 mm Rohr ausübt, so berechnet man ihren Prozentgehalt aus der Gleichung $p = 31 - \sqrt{961 - 25\alpha}$. Eine Ablenkung von 10 Saccharometergraden (oder 2° 167) wird durch 1 g Morphin in 112—113 ccm W. hervorgerufen. Auf diese Weise läfst sich nicht nur das in einem Salze vorhandene Morphin bestimmen, sondern auch sein Gehalt im Opium. Letztere Bestimmung führt man so aus, dafs ungefähr 15 g Opium sorgfältig mit 6 g gelöschtem Kalk unter allmählichem Zusatz von 150 ccm dest. W. zerrieben u. $^1/_2$ Stde. unter zeitweise wiederholtem Agitieren stehen gelassen werden. Man filtriert und versetzt 53 ccm des Filtrates (= 5 g Opium) mit 1 ccm Essigsäure, 2 ccm W., 1 g Natriumsulfit u. etwas Zink u. läfst lösen, filtriert darauf u. prüft die Fl. im Polarimeter. Die hierbei erhaltene Drehung sei N. Darauf werden 60 ccm der ursprünglichen Calciumhydroxyd-haltigen Lösung mit 3,5 g pulv. Salmiak lebhaft agitiert, um die Fällung des Morphins zu beschleunigen, filtriert, 41 ccm des Filtrates mit 1 ccm Essigsäure, 0,75 g Natriumsulfit und wenig Zink versetzt und nach dem Lösen des letzteren polarimetrisch untersucht; die erhaltenen Grade seien n. Die Differenz N—n giebt die Menge Morphin in 100 g Opium an. (JPCh. [5.] **3.** 593—97. 15/6.) PROSKAUER.

Ed. Ritsert, *Sieden einer Glycerinammoniakflüssigkeit.* Vf. sieht in den Mitteilungen SCHREBER's (**91.** II. 105) einen Beweis für seine frühere Behauptung, dafs das

durch Erhitzen bewirkte Aufwallen der Glycerinammoniakflüssigkeit als Sd. zu betrachten ist, u. dafs die von J. LÜTTKE gezogene Parallele zwischen diesem Vorgange und dem Entweichen von CO_2-Bläschen aus W. eine irrige ist. (ApZ. **6.** 326.) HEFELM.

Arthur Bornträger, *Über die Entfärbung von Rotweinen für die polarimetrischen Untersuchungen und für die Fehling-Soxhlet'sche Zuckerbestimmung.* J. H. VOGEL hatte jüngst (**91.** I. 374. 473) mitgeteilt, dafs die meisten Rotweine Portugals ganz enorme Mengen Bleiessig (bis zu 180 ccm auf 60 ccm Wein) zur vollständigen Entfärbung erforderten. Vf. glaubt nach seinen Erfahrungen bei der Analyse tief gefärbter süditalienischer Rotweine, dafs sich auch die von VOGEL erwähnten portugiesischen Rotweine durch mäfsige Mengen Bleiessig werden entfärben lassen, wenn man das vom Vf. früher (**88.** 1634) angegebene Verf. anwendet. Der Wein wird in der Kälte mit KOH oder NaOH genau neutralisiert u. zur Entgeistung bis zur Hälfte oder bis zur beginnenden Sirupdicke eingedampft, wobei keine alk. Rk. eintreten darf. Man spült den Rückstand in einen Mefskolben über, versetzt nach dem Erkalten mit mäfsigen Mengen Bleiessig u. füllt mit W., auf das ursprüngliche Vol. auffiltriert u. durch ein trockenes Filter. Das Filtrat sei neutral oder schwach sauer, werde event. durch einen Tropfen Eisessig neutral oder schwach sauer gemacht. Das Filtrat ist nach entsprechender Verd. ohne weiteres für die Titration nach FEHLING-SOXHLET und nach eintägigem Stehen auch für die polarimetrischen Beobachtungen geeignet.

Zum *Nachweise von Rohrzucker* wird der Wein 15 Minuten lang mit $^1/_{10}$ Vol. HCl (D. 1,1) auf 67—70° erwärmt, nach dem Erkalten neutralisiert u. dann weiter wie oben behandelt. — An einer Reihe von Belegversuchen zeigt Vf., dafs der Säuregehalt u. A.-Gehalt der Weine die Fällung der Farbstoffe erheblich beeinträchtigt, u. dafs bei Vermeidung dieser störenden Einflüsse, wie auch ROSSI bestätigt gefunden hat, 5 ccm Bleiessig zur Entfärbung von 50 ccm Rotwein ausreichen. (ZAng. 1891. 340—42. Portici. Gabinetto d. Fernol. chim.-agr. nella R. Sc. Sup. di Agricolt.) HEFELMANN.

Adolf F. Jolles, *Qualitativer und quantitativer Nachweis von Jodsalzen in dem Harne.* Qualitativ weist man J im Harne meistens nach, indem man den Harn mit Cl-Wasser versetzt u. das Gemisch mit Chlf. oder CS_2 ausschüttelt, welche das frei gewordene J mit roter Farbe lösen. Entsteht beim Zusatz von Cl-Wasser neben Indigoblau noch Indigorot, so erscheint das Chlf.-Extrakt auch bei Abwesenheit von J rötlich gefärbt. Sicher gelingt der *qualitative Nachweis von J* nach Versuchen Vfs. u. HELLER's wie folgt: ca. 10 ccm Harn werden mit dem gleichen Vol. konz. HCl versetzt, hierauf läfst man mittels einer Pipette 2—3 Tropfen einer verd. Cl.-Lsg. längs der Eprouvette in die Fl. laufen. Bei Ggw. von J. (bis zu $^1/_{500}$ %) herab) entsteht an der Überschichtungsstelle ein braungelber Ring, welcher sich auf Zusatz von Stärkelsg. intensiv blau färbt. Ein noch so hoher Indikangehalt verdeckt diese Rk. nicht, da der J-Ring erstens intensiver gefärbt u. zweitens sich etwas höher als der Indikanring ansetzt. Da Jodchloride Stärkelsg. nicht blau färben, so wende man sehr verd. Cl-Lsg. an.

Quantitative J-Bestimmung. An Stelle der J-Bestimmung nach dem E. HARNACK'-schen PdJ_2-Verfahren operiert man folgendermafsen: 50 ccm Harn werden eingedampft, der Rückstand über freier Flamme verkohlt und die Kohle mit h. W. ausgezogen. In der wss. Lsg. fällt man Cl und J. zusammen mit $AgNO_3$-Lsg., filtriert AgCl u. AgJ ab, wäscht mit HNO_3-haltigem W. aus, trocknet u. schm. den Nd. im Tiegel u. wägt. Das Gemenge von AgCl u. AgJ führt man dann durch Erhitzen im Cl-Strome (im Porzellanschiffchen) in AgCl über u. berechnet, wie bekannt, den J-Gehalt auf indirektem Wege. — Die Ggw. pathologischer Harnbestandteile beeinflufst die Genauigkeit der J-Bestimmungen nicht. (ZA. **30.** 288—92. Wien. Lab. v. M. u. AD. JOLLES.) HEFELMANN.

J. **König** u. F. **Hart**, *Ein neues Verfahren zur Untersuchung der Butter und der Fette.* Vff. haben versucht, die l. u. unl. Fettsäuren in Butter- u. anderen Fetten an eine Base, BaO, zu binden u. letztere quantitativ zu bestimmen. Schon J. West-Knights (Anl. **5**. 155; ZA. **20**. 466), hat die Löslichkeit des buttersauren etc. u. die Unlöslichkeit des öl-, stearin- u. palmitinsauren Ba benutzt, um die Menge von l. und unl. Fettsäuren nach deren Abscheidung aus den Ba-Salzen zu bestimmen. G. Firtsch (**91**. I. 283) dagegen bestimmt durch Bindung der Fettsäuren an Ba das Verhältnis des an l. und an unl. Fettsäuren gebundenen Ba gleichzeitig. Letzteres erwies sich als schwankend; auch differierten die nach diesem Verfahren erhaltenen Verseifungszahlen wesentlich von den Köttstorfer'schen, wie nicht minder die aus den l. Ba-Salzen gewonnenen Zahlen für die flüchtigen Fettsäuren erheblich von den Reichert-Meissl-Wollny'schen Zahlen. Es scheinen demnach beim Verseifen der Fette mit $Ba(OH)_2$ unter Druck nach Firtsch Zerss. einzutreten. — Vff. nahmen die Verseifung mit $Ba(OH)_2$ in alkoh. Lsg. ohne Anwendung von Druck vor u. bestimmten nur den an l. Fettsäuren gebundenen Ba-Gehalt.

Ausführung. Ca. 5 g des zu untersuchenden Fettes werden in einem 300 ccm-Kochkolben, der mit entsprechender Marke versehen ist, abgewogen, 60 ccm A. hinzugegeben, auf dem Wasserbade erwärmt, bis beim Umschütteln alles Fett klar gel. ist, darauf mit 40 ccm h. $Ba(OH)_2$-Lsg. (17,5 g $Ba(OH)_2$ in 100 ccm W. gel.) versetzt u. unter Zusatz von einigen Stückchen Bimsstein 3—3½ Stunden am Rückflußkühler bis zur vollständigen Verseifung gekocht. (Beim Hineingießen der $Ba(OH)_2$-Lsg. halte man den Kolben schräg, damit beim Vermischen der h. alkohol. Fl. nichts hinausspritzt.) Während des Erkaltens der Seifenlsg. entsteht eine starke Ausscheidung der in h. A. u. W. gel. fettsauren Ba-Salze. Man füllt nach dem Erkalten bis zur Marke auf, schüttelt tüchtig durch, filtriert u. leitet in 250 ccm des Filtrates CO_2, bis die alkal. Rk. verschwunden ist, was bei mäßigem CO_2-Strome in ca. 20 Minuten gelingt. Das Ganze wird alsdann, nach dem Umfüllen, in einer Porzellanschale zunächst auf freier Flamme gekocht u. zuletzt auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne eingedampft. Man läßt erkalten, versetzt den Rückstand unter allmählichem Zusatze u. tüchtigem Umrühren mit 250 ccm W. u. filtriert von der milchig trüben Fl. 200 ccm ab. Das klare Filtrat wird mit etwas HCl und H_2SO_4 (im Original steht irrtümlicher Weise $BaCl_2$. D. Ref.) versetzt, gekocht, das ausgeschiedene $BaSO_4$ in üblicher Weise abfiltriert u. gewogen. — Die gefundene $BaSO_4$-Menge, multipliziert mit 0,657, giebt die den l. Fettsäuren entsprechende Menge BaO_2, welche mit $^5/_2$ multipliziert u. auf 5,000 g Fett umgerechnet wird, um sie mit der Reichert-Meissl-Wollny'schen Zahl vergleichbar zu machen. Die so gefundene, den l. Fettsäuren entsprechende Menge BaO nennen Vff.: *Barytzahl.*

Da $Ba(OH)_2$ selten chemisch rein u. der A. oft schwach säurehaltig ist, so muſs ein blinder Kontrollvers. ohne Fett angestellt werden. Die Korr. betrug bei den Verss. der Vff. 10 mg $BaSO_4$. — Die Ergebnisse der Barytzahlbestimmungen sind in der folgenden Tabelle den Reichert-Meissl-Wollny'schen Zahlen, den Köttstorfer'schen Verseifungszahlen u. den v. Hübl'schen Jodzahlen zur Seite gestellt:

	Jodzahl	Köttstorfer'-sche Zahl	Reichert-Meissl-Wollny'sche Zahl	Barytzahl
Leinöl	158,1	197,8	0,23	18,7
Mohnöl	136,5	195,5	0,18	7,0
Olivenöl	81,6	197,5	0,2	9,4
Rüböl	100,0	176,5	0,25	17,6
Sesamöl	105,2	190,6	0,1	6,9
Arachisöl	92,8	190,7	0,4	22,9
Cottonöl	111,2	195,0	0,39	29,1

	Jodzahl	Köttstorfer'-sche Zahl	Reichert-Meissl-Wollny'sche Zahl	Barytzahl
Heller med. Thran	116,1	194,35	0,3	25,2
Dampfmed.-Thran (Lofoten) . . .	134,2	194,5	0,3	35,6
Grönlandthran . .	104,1	165,2	0,3	28,6
Dorschthran . . .	129,2	195,2	0,3	26,3
Neufundl. Thran .	125,8	197,8	0,52	38,5
Brauner Leberthran	126,7	185,6	0,87	52,8
Palmkernöl . . .	14,7	255,4	4.3	86,3
Kokosöl	8,7	263,1	5,5	118,46
Kokosbutter . . .	10,4	271,1	7,0	195,1
Butterfett A . .	41,8	234,8	30,7	238,5
„ B . .	43,7	226,5	29,0	216,9
„ C . .	46,6	227,9	28,7	221,5
„ D . .	47,7	225,9	28,2	216,4
„ E . .	49,1	230,1	27,5	236,0
„ F . .	54,1	225,5	26,3	199,6
Rindertalg . . .	44,9	203,0	0,3	35,8
Hammeltalg . . .	44,4	203,6	0,01	4,9
Schweinefett . . .	57,9	201,9	0,4	17,08
Margarine A . .	57,3	192,3	0,9	21,6
„ B . .	63,8	198,2	0,00	21,7
„ C . .	47,9	199,8	0,11	22,8

Abgesehen von Palmkern- u. Kokosnufsfett, welche neben flüchtigen Fettsäuren auch noch andere ll. Fettsäuren enthalten, gehen die Barytzahlen im allgemeinen parallel mit den Reichert-Meissl-Wollny'schen Zahlen. Mit Ausnahme von Kokos- u. Palmkernfett differieren die Barytzahlen für Butter von denen anderer Fette sehr erheblich. Die mittlere Barytzahl für Kuhbutter ist 221,5 mg, für Margarine 21,0—23,0 mg, für andere tierische Fette 5—35,8 mg pro 5 g Fett.

Das Verfahren scheint geeignet zu sein, den Gehalt der Margarine an Naturbutterfett zu bestimmen, wie Mischungen von wenig Butterfett von der Barytzahl 236 mit viel Margarine von der Barytzahl 21,6 darthun:

Gefundene Barytzahl	21,6	30,0	47,4	60,11	79,8	88,8	102,4
Berechnete Barytzahl	21,6	32,3	43,06	53,8	64,5	76,5	85,9
Zugesetzte Butter, Prozent . .	0	5	10	15	20	25	30 %
Berechnete Butter, Prozent . .	0	3,91	12,0	17,9	27,1	31,3	37,6%

Was die Barytzahlen bei Gemischen von viel Kuhbutter mit wenig Margarine leisten, zeigt folgende Tabelle:

Zugesetzte Margarine, Prozent . .	0	4,6	10,5	14,8%
Gefundene Barytzahl	225,1	213,7	199,7	196,3
Berechnete Barytzahl	225,1	216,1	205,0	194,1

Sicher dürfte demnach der Nachweis schon von 15—20% Margarine an gelingen. Während die Reichert-Meissl-Wollny'schen Zahlen um 33% (20,5—34) differieren, weichen die Barytzahlen nur um 20% (200—240) unter einander für Butter ab. (ZA. **30**. 292—300.)

Hefelmann.

Technische Chemie.

J. B. **Readman**, *Ein Bericht über die Darstellung von Phosphor III* (**90**. II. 201). Zur direkten Gewinnung des Phosphors aus einem Gemisch von Phosphaten, Sand und Kohle erwies sich, aufser den natürlichen Kalkphosphaten, auch das als

„Redonda" bezeichnete Thonerdephosphat geeignet; ungeeignet war nur die Thomasschlacke, bei der der Phosphor mit dem Eisen ein Phosphid der Zus. Fe_2P_3 bildete, welches stahlgrau, hart, brüchig, krystallinisch, leicht schmelzbar und gegen Säuren widerstandsfähig ist. Die Versuche, die zur Reduktion des Phosphors nötige hohe Temperatur in Retorten herzustellen, erwiesen, daſs dieselben ungeeignet seien, und das gleiche zeigte sich bei Versuchen, den Prozeſs in Hochöfen vorgehen zu lassen. Zu weit besseren Ergebnissen führten die im gröſseren Maſsstabe gemeinsam mit Parker vorgenommenen Versuche zur Gewinnung von Phosphor aus dem Gemisch im elektrischen Schmelzofen. Das Rohmaterial wird sorgfältig gemischt in den Ofen gebracht, u. ein Strom von 60—70 Ampères Stromstärke u. 250 Volts Klemmenspannung wird mittels zweier aus je 9 Kohlenstäben bestehender Elektroden durch die Masse geleitet. Schon nach kurzer Zeit entwicken sich Phosphordämpfe, und diese kondensieren sich in kupfernen Gefäſsen, die durch W. gekühlt werden. Nach Dest. des Phosphors ist der Rückstand im Ofen eine flüssige Schlacke, welche leicht von Zeit zu Zeit unten entfernt werden kann, während von oben frisches Material zugeführt wird. Es gelingt dadurch, den Prozeſs kontinuierlich zu machen u. ihn mehrere Tage ohne Unterbrechung fortzuführen. Von dem eingeführten Phosphor werden 86% wiedererhalten; das Rohprodukt ist mäſsig rein und läſst sich leicht nach den gewöhnlichen Methoden raffinieren. Die Schwierigkeit, daſs sich die im elektrischen Schmelzofen erzeugte Hitze zwischen den Elektroden konzentriert, wodurch die Basen zu Metallen reduziert werden, die Phosphide bilden, wurde dadurch überwunden, daſs eine Reihe von kleineren Schmelzöfen neben einander angewandt wurde. Das Mauerwerk der Öfen, die kleiner, aber sonst den im Cowlesprozeſs zur Darst. des Aluminiums angewandten gleich gebaut waren, litt nicht durch die Hitze. (JSI. **10**. 445—47; Glasgow and Scottish Section. Edinburgh [5/5.*].) Bodländer.

W. P. Rix, *Über die Benutzung des Steinzeugs für chemische Apparate.* Der Vf. giebt eine genaue Beschreibung der Darst. von Steinzeugapparaten für die chem. Industrie u. macht Angaben über die Widerstandsfähigkeit von Röhren aus Steinzeug gegen Druck. (JSI. **10**. 417—25; London Section. [20/4.*].) Bodländer.

Thorvald Schmidt, *Eine neue Methode zur Fabrikation von Sodakrystallen, begründet auf praktischer Erfahrung.* Der Vf. hat eine Methode erfunden, die in groſsen Krystallen erhaltene Rohsoda durch Umkrystallisieren in kleine Krystalle von groſser Reinheit umzuwandeln. Dieses Verfahren ist schon in vielen Fabriken, namentlich in Dänemark in Anwendung u. ist auch preisgekrönt worden. Die Temperatur des zur Verfügung stehenden Wassers ist auf die Leistungsfähigkeit der Apparate von groſsem Einfluſs, da dieselben bei W. von 3° C. viermal, bei W. von 13° C. nur zweimal am Tage für eine neue Beschickung benutzt werden können. Einzelheiten der Methode werden nicht angegeben. (ChN. **63**. 275—76. Kopenhagen.) Bodländer.

Cammerer, *Über die Einwirkung von Eisenchlorid auf Schwefelmetalle.* Zur Extraktion von Kupfer aus Erzen, in denen es als S-Verb. enthalten ist, werden dieselben mit Lsgg. von Eisenchlorid behandelt. Um festzustellen, welche Rkk. dabei auftreten, kochte der Vf. reines CuS mit Lsgg. von reinem $FeCl_3$. Fast alles Kupfer ging dabei als $CuCl_2$ in Lsg., das $FeCl_3$ wurde zu $FeCl_2$ reduziert, und S wurde ausgeschieden. Die quantitative Prüfung der Rk. ergab für dieselbe die Gleichung:

$$CuS + Fe_2Cl_6 = CuCl_2 + 2FeCl_2 + S.$$

H_2S, H_2SO_4 und SO_2 wurden nur in Spuren bei der Rk. gebildet. (BHZ. **50**. 201—3; Gröbers bei Halle a. S.) Bodländer.

Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft in Berlin, Anwendung des Aluminiums. Schon in kleinen Mengen dem flüssigen Eisen zugesetzt, wirkt Aluminium

durch Reduktion des Fe_2O_3 und Beförderung der Ausscheidung des Kohlenstoffs als Graphit günstig ein, so dafs das Gufsstück gleichmäfsig fest wird u. gleichmäfsiges Korn besitzt. Schmiedeeisen wird durch Aluminium gut vergiefsbar. — Auch beim Kupfer- u. Messinggufs werden blasenfreie Güsse durch die reduzierende Einwirkung kleiner Mengen Aluminium auf das Kupferoxydul erzeugt. Versuche über die mechanischen Eigenschaften von Probestäben aus Aluminiumbronze mit 5—10,5% Al werden mitgeteilt. Ein Kilo 98—99³/₄% Al kostet 12¹/₂ M, 92—98%iges 10¹/₂ M. (BHZ. **50**. 223—24.) BODLÄNDER.

Edw. Wolfbauer, *Die Herstellung der Thonerdekohle für die Aluminium- und Aluminiumchloridfabrikation.* Für die Zwecke der elektrochemischen Gewinnung des Al oder derjenigen aus dem Doppelchlorid stellt Vf. ein inniges, homogenes Gemisch von Thonerde u. Kohle wie folgt dar: Man l. $Al_2(SO_4)_3$ in ¹/₂ Gewicht W. u. mischt die Lsg. bei 100° mit feingepulverter Holzkohle (¹/₃ vom Sulfatgewichte), bis sich ein dicker Brei gebildet hat, der bei 70° getrocknet wird. In einer Retorte glüht man darauf bei Kirschrotglut das Gemisch u. leitet das entwickelte SO_2 ab behufs Verwendung zu neuer Sulfatdarstellung, indem man es durch einen unterirdischen Kanal in lockere Haufen von Thon, Kaolin, Bauxit etc. treten läfst, die, durch Begiefsen mit W. nafs gehalten, alle SO_2 absorbieren. Nach einigen Wochen oder Monaten ist das Al_2O_3-Material sulfatisiert u. wird mit W. ausgelaugt. Speziell zur direkten elektrolytischen Al-Darst. prefst man die Thonerdekohle nach Zusatz von weiterer Kohle in Stangen, die sehr widerstandsfähig sind u. bald in Weifsglut geraten. (ChZ. **15**. 846—47.) HEFELMANN.

J. H. J. Dagger, *Die Darstellung und der industrielle Wert des Aluminiums.* Der Vf. giebt eine Übersicht über die Geschichte, die Rohmaterialien, die Fabrikation, die Eigenschaften und die Verwendungsarten des Aluminiums, ohne neue oder eigene Beobachtungen mitzuteilen. (JSI. **10**. 432—35; Liverpool Section. 6/5.*) BODLÄNDER.

Alexander Herzfeld, *Die Mittel zur Bekämpfung der Kalksalze in den Säften der Rübenzuckerfabrikation.* Beim Verkochen der Zuckersäfte, insbesondere der Nachproduktsirupe treten oft infolge des Gehaltes an Kalksalzen Schwierigkeiten ein, bestehend in Siedeverzug, begleitet von ungeheurem Schäumen. Zur Verminderung der Kalksalze ist es am besten, den Kalkzusatz bei der Scheidung und Saturation nicht zu gering zu wählen, weil die meisten in Frage kommenden organischen Säuren mit Kalk ll. Neutralsalze, aber wl. basische Salze bilden. Erst wenn die Steigerung der Kalkanwendung keine Aussicht zur Bekämpfung der Kalksalze mehr bietet, sollte man zu besonderen Mitteln seine Zuflucht nehmen. Unter diesen ist die Soda in erster Linie beachtenswert. Dieselbe mufs in Mengen zugesetzt werden, die aus dem Kalkgehalte des filtrierten Saftes zu berechnen sind. Zu beachten ist beim Sodazusatz, dafs sich die Kalksalze nach den Verss. von SIQUEIRA (nachst. Ref.) nicht quantitativ mit dem Natriumcarbonat umsetzen, sondern nur zum Teil. Um allen Kalk auszuscheiden, müfste man das Mehrfache der berechneten Menge Na_2CO_3 zusetzen, wodurch man die Alkalialkalität erhöhen würde. Die Hälfte der theoretischen Menge wird am besten ausgenutzt, und die Umsetzung erfolgt am vollkommensten bei der Siedetemperatur. Am besten setzt man die Soda in Mengen von nicht mehr als ¹/₂—1 Mol., entsprechend der vorhandenen Kalkasche vor der zweiten Saturation zu und saturiert sorgfältig unter Anwärmen, so dafs der Saft vor der Filtration bis zum K. oder doch nahe bis zum K. erwärmt wird.

Die Zers. der Kalksalze durch Magnesia besitzt den Vorzug, dafs ein Überschufs leicht entfernt werden kann; doch erfordert die Anwendung der Magnesia grofse Vorsicht, dafs die durch die überschüssige CO_2 in Lsg. gebrachte MgO vollkommen entfernt wird. Die MgO darf erst nach vollendeter zweiter Saturation, wodurch aller

mit CO_2 entfernbarer Kalk entfernt sein mufs, zugesetzt werden, weil sonst die MgO die Rolle der viel billigeren CO_2 übernimmt und den Ätzkalk ausfällt. Ob sich Magnesiasalze, die an Stelle der Kalksalze in Lsg. gehen, leichter verkochen lassen als diese, ist durch Versuche zu entscheiden; a priori erscheint es als ein Vorteil der MgO, dafs sie mit den höheren Fettsäuren keine unl. Seifen bildet. Auch die sonstige Wirkung der Magnesiasalze bedarf noch der Prüfung in der Praxis. (ZRüb. **424**. 276—84. Berlin.) BODLÄNDER.

Didio de Siqueira, *Über die Umsetzung von Kalksalzen mit Soda.* Im Anschlusse an die Arbeit von HERZFELD (vorst. Ref.) unters. der Vf. den Verlauf der Umsetzung von Natriumcarbonat mit solchen Kalksalzen, die in den Zuckersäften enthalten sind. Die Umsetzung der Soda mit *Gips* verläuft bei 14° C. nach den in der folgenden Tabelle angegebenen Zahlen. Es wurden immer 50 ccm Gipslösung angewandt, aus denen theoretisch 0,0763 g $CaCO_3$ gebildet werden konnten. Es waren aber ausgefallen auf Zusatz von:

	1 Äquiv. Na_2CO_3 in 7,6 ccm	$1^1/_2$ Äquiv. Na_2CO_3 in 11,4ccm	2 Äquiv. Na_2CO_3 in 15,3ccm	5 Äquiv. Na_2CO_3 in 38,1ccm	$1^1/_2$ Äquiv. Na_2CO_3 in 7,6 ccm	2 Äquiv. Na_2CO_3 in 7,6 ccm
Beim sofortigen Filtrieren	0,0539	0,0637	0,0701	0,0714	0,0737	0,0732
1 Stunde später .	0,0714	0,0744	0,0753	0,0746	0,0748	0,0753
12 Stunden später .	0,0716	0,0758	0,0758	0,0762	0,0757	0,0760
36 Stunden später .	0,0719	0,0766	0,0766	0,0764	0,0766	0,0764
Enthielt die Gipslösung 10% Zucker, so fielen aus:						
Beim sofortigen Filtrieren	0,0419	0,0541	0,0586	0,0699	0,0700	0,0723
1 Stunde später .	0,0719	0,0712	0,0742	0,0753	0,0723	0,0746
12 Stunden später .	0,0724	0,0757	0,0757	0,0757	0,0755	0,0753
36 Stunden später .	0,0732	0,0764	0,0760	0,0764	0,0758	0,0757

In beiden Fällen war also die Umsetzung mit Zunahme der Reaktionsdauer u. steigender Sodamenge vollständiger. Vollständiger als bei 14° ist die Rk. in der Siedehitze, aber noch bei 80° ist sie erheblich verlangsamt. Die Ggw. von Zucker, aconitsaurem, salpetersaurem oder citronensaurem Natron verzögert die Rk. erheblich. Während bei 80° die dem Gips äquivalente Menge Na_2CO_3 sich nur zu 96% umsetzte, war die Umsetzung gleich der theoretischen, als nur die Hälfte Na_2CO_3 angewandt wurde.

Schwerer als zwischen Soda u. Gips findet sowohl in der Kälte als in der Wärme die Rk. zwischen Soda u. *asparaginsaurem Kalk* statt, u. noch ungünstiger verläuft dieselbe, wenn aufserdem ein anderes Salz oder Zucker in der Lsg. vorhanden ist. Der *glykonsaure Kalk* setzt sich etwas leichter als der asparaginsaure, aber schwerer als der schwefelsaure Kalk mit Soda um. Im Gegensatze zu anderen Salzen befördert Natriumsulfat die Rk., wahrscheinlich weil es sich mit dem organischen Kalksalze in Gips u. organisches Natronsalz umsetzt u. ersterer besser mit Soda reagiert. (ZRüb. **424**. 284—95. Berlin. Vereinslaboratorium.) BODLÄNDER.

Alexander Herzfeld, *Bericht des Vereinslaboratoriums über das Ergebnis der in der Campagne 1890/91 ausgeführten Diffusionsversuche.* Mit Rüben verschiedener Herkunft wurden Diffusionsverss. angestellt, um zu prüfen, ob auf der Diffusionsbatterie unbestimmbare Polarisationsverluste auftreten. Es ergaben sich in sieben Versuchsreihen Polarisationsverluste von bez. 0,0, 0,02, 0,03, 0,03, 0,04, 0,17 u. 0,32%, wenn die Berechnung aus den Einzelpolarisationen der abgezogenen Säfte erfolgte oder, bei Zugrundelegung der Polarisation des gesamten Saftes, 0,06, 0,09, —, 0,05,

0,04, 0,18 u. 0,27%. Die Polarisationsverluste sind also immer auch bei Benutzung sehr ungünstigen Materiales kleiner, als in der Technik angenommen wird. (ZRüb. **424.** 295—320. Berlin.) BODLÄNDER.

Patente.

F. M. Lyte u. **J. G. Tatters**, London. *Darstellung von wasserfreiem Magnesiumoxychlorid und Magnesiumchlorid.* Wasserfreies geschmolzenes Magnesiumchlorid, welches durch Erhitzen von Ammoniummagnesiumchlorid erhalten wird, wird von porös gebrannten Magnesiablöcken aufgesaugt oder aber auf Magnesia in Pulverform gegossen, worauf die Mischung erhitzt wird, um die Verb. vollständig zu machen.

Oder gepulvertes Ammoniummagnesiumchlorid wird mit ungefähr $^3/_{15}$ seines Gewichtes gepulverter trockener Magnesia gemischt u. dann bis ungefähr zum F. des wasserfreien Magnesiumchlorides, ca. 300° C., erhitzt. Es entweicht zunächst Ammoniak, dann etwas Chlorwasserstoff, bis ein Magnesiumoxychlorid, welches ein wenig mehr Magnesia enthält als $MgCl_2.MgO$, zurückbleibt. Der Prozeſs verläuft in der Weise, daſs der Salmiak zerfällt, das Ammoniak entweicht, und die frei gewordene Chlorwasserstoffsäure sich mit Magnesia zu Magnesiumchlorid unter Bildung von W. verbindet. Letzteres entweicht langsam, teils als solches, teils als Chlorwasserstoffsäure. Auf diese Weise wird nicht nur das ursprünglich in dem Doppelsalz enthaltene Magnesiumchlorid, sondern auch noch ebenso viel aus der Verbindung der Magnesia mit der in dem Ammoniumchlorid enthaltenen Chlorwasserstoffsäure erhalten. (Pbl. **12.** 361. DRP. 56454. 5/2. 90.)

J. Massignon u. **E. Watel**, Paris. *Darstellung von Chromaten u. Dichromaten.* Das gepulverte Chromerz wird in Mischung mit kohlensaurem Kalk, eventuell unter Beigabe von kaustischem Kalk, oder nur in Mischung mit kaustischem Kalk mit Chlorcalciumlauge durchknetet, zu Ziegeln geformt, getrocknet u. in einem Ofen auf die Reduktionstemperatur des kohlensauren Kalkes erhitzt. Nach erfolgter Umwandlung des kohlensauren Kalkes in kaustischen Kalk und Bildung eines Kalkchromits wird das Material aus dem Ofen gezogen und der oxydierenden Einw. der Luft überlassen, infolge dessen chromsaurer Kalk gebildet wird, welcher im Gemenge mit Chlorcalcium, kohlensaurem Kalk, kaustischem Kalk, Eisenoxyd u. Gangart erhalten wird. Das Gemenge wird ausgelaugt und das im Rückstand enthaltene Calciumchromat mit einer Lösung von Alkalisulfat oder Carbonat zu Alkalichromat umgesetzt, das eventuell durch Schwefelsäure in Dichromat verwandelt wird. Aus der beim Auslaugen des Gemenges erhaltenen calciumchromathaltigen Chlorcalciumlauge wird mittels eines Bleisalzes Chromgelb gefällt, worauf die Chlorcalciumlauge in den Betrieb zurückkehrt.

Zur Gewinnung von Chlorchromsäure behandelt man das trockene Reaktionsgemisch ohne vorherige Auslaugung mit trockenem Salzsäuregas oder mit Schwefelsäure. Zur Darst. von Chromsäure wird das von Chlorcalcium durch Auslaugen befreite Reaktionsprod. getrocknet u. mit Schwefelsäure behandelt.

Die Chlorchromsäure soll als kräftiges Oxydationsmittel und in galvanischen Batterien zum Ersatz der Dichromate oder der Chromsäure dienen. (Pbl. **12.** 281. DRP. 56217. 25/1. 90.)

Notizen.

A. Atterberg, *Die Klassifikation der Saatgersten Nordeuropas.* (LVSt. **39.** 77 bis 80.)

Cserháti, *Anbau des Maises mit Zwischenfrucht.* (Österr. landw. Wochenbl. 1891. 61—62; BIED. **20.** 190—92.)

H. Desprez, *Anbauversuche mit verschiedenen Kartoffelvarietäten.* (Journ. de l'Agriculture 1890. II. 1013—18; BIED. **20.** 188—89.)

Schluſs der Redaktion: den 14. Juli 1891.

Chemisches Central-Blatt.

1891 Band II. No. 6. 5. August.

Allgemeine und physikalische Chemie.

S. U. Pickering, *Die Natur der Lösungen, erläutert durch eine Untersuchung der Dichten, Lösungswärmen und Gefrierpunkte von Lösungen von Calciumchlorid.* Die Kurven, welche die Eigenschaften der Chlorcalciumlsgg. darstellen, wurden in der nämlichen Weise wie die Kurven der H_2SO_4-Lsgg. geprüft, u. auch bei ihnen fanden sich Änderungen der Krümmung an Stellen, welche bestimmten Hydraten entsprechen, u. zwar bei allen für die untersuchten Eigenschaften gezogenen Kurven an den nämlichen Stellen. Die einfachsten so nachgewiesenen Hydrate sind $CaCl_2$ + 6, 7 u. $8H_2O$; aufserdem giebt es noch komplexere Hydrate. (LChS. [4/6*.]; ChN. **63**. 305.) BODLÄNDER.

S. U. Pickering, *Notiz über eine kürzliche Kritik von Sydney Lupton gegen die Schlüsse, welche aus dem Studium verschiedener Eigenschaften von Schwefelsäurelösungen gezogen worden waren.* Einen Teil der Kurve der D. von H_2SO_4-Lsgg., in welchen der Vf. einen Krümmungswechsel angenommen hatte, drückt LUPTON durch eine einfache parabolische Gleichung aus, welche die Versuchsergebnisse genau darstellen würde, wenn man eine gewisse Gröfse des Versuchsfehlers annimmt. Diese angenommene Gröfse des Versuchsfehlers ist aber 1000 bis 10 000% gröfser, als der wirkliche Fehler; es kann deshalb durch eine solche Gleichung nicht die Abwesenheit des Krümmungswechsels an der fraglichen Stelle bewiesen werden, zumal gerade dasjenige Hydrat, dessen Existenz LUPTON durch seine Gleichung in Zweifel gesetzt haben will, $H_2SO_4 + 4H_2O$, vom Vf. krystallisiert erhalten wurde.

In der Diskussion bezweifelt RAMSAY die Zuverlässigkeit der graphischen Methode des Vfs. ARMSTRONG glaubt, dafs Hydrate in Lsgg. existieren, glaubt aber nicht, dafs 102 solcher Hydrate vorhanden seien; da ferner nach des Vfs.' Annahme sowohl reines W. als reine H_2SO_4 komplexe Moleküle bilde, die bei der Verdünnung zerfallen, so kann aus den Unstetigkeitsstellen der Kurven nicht die Ggw. eines bestimmten Hydrates gefolgert werden, da eine solche Unstetigkeitsstelle auch den Zerfall eines komplexen Säure- oder Wassermoleküls andeuten könne, oder Bildung von Verbb. aus einfachen Säure- mit komplexen Wassermolekülen oder einfacher Wasser- mit komplexen Säuremolekülen; endlich sei die Darst. des krystallisierten Hydrates bei niederer Temperatur noch kein Beweis, dafs LUPTON's Folgerungen, die dessen Existenz bei höherer Temperatur bestritten, irrig seien. MORLEY nimmt an, dafs gleichzeitig mehrere Hydrate nebeneinander existieren, u. erkennt keinen Grund, weshalb eine Krümmungsänderung gerade dann eintritt, wenn die Zus. der Lsg. einem bestimmten Hydrate entspricht; eher könne man eine Krümmungsänderung erwarten, wenn eben ein neues Hydrat sich zu bilden anfängt. RÜCKER hält den von PICKERING mit Hilfe des gebogenen Lineales u. nicht durch Berechnung erbrachten Nachweis der Krümmungsänderung für wenig zuverlässig u. glaubt, dafs auch auf die Übereinstimmung der Diskontinuitätsstellen bei den einzelnen Kurven nicht zu grofses Gewicht gelegt werden sollte, weil die graphische Konstitution in allen Fällen nach derselben Methode erfolgt sei. — In einer Replik verteidigt PICKERING seine Ansichten gegen die erhobenen Einwände. (LChS. [4/6*.]; ChN. **63**. 305—6.) BODLÄNDER.

William Crookes, *Über elektrische Verdampfung.* Wenn man durch ein Vakuum Induktionsfunken schlagen läßt u. Platinelektroden benutzt, so bedeckt sich die Glaswandung in der Nähe des positiven Poles in kurzer Zeit mit metallischem Platin. Der Vf. vergleicht diesen Vorgang mit der Verdampfung durch die Wärme. So wie dort ein Teil der Moleküle an der Oberfläche durch die Wärme eine erhöhte Geschwindigkeit erhält, die sie befähigt, aus dem Bereiche der Anziehung der benachbarten Moleküle zu entweichen, so erteilen auch die elektrischen Entladungen den Molekülen fester u. flüssiger Körper eine solche Geschwindigkeit, daß sie sich von der Oberfläche loslösen u. fortgeschleudert werden. Man kann also ebenso wie von einer Verdampfung durch die Wärme auch von einer elektrischen Verdampfung reden. Befindet sich über dem verdampfenden festen oder flüssigen Körper ein Gas, so verhindert es bis zu einem gewissen Grade das Wegfliegen der Moleküle, u. deshalb geht sowohl die gewöhnliche, wie die elektrische Verdampfung im Vakuum rascher von statten als bei gewöhnlichem Drucke.

Versuche über die Verdampfung von W. unter dem Einflusse von Induktionsfunken wurden derart angestellt, daß sich auf zwei balancierten Wagschalen Gefäße mit angesäuertem W. von gleicher Oberfläche befanden u. daß in die eine Fl. ein isolierter u. in die andere ein mit der Induktionsrolle verbundener Platindraht tauchte. War der letztere mit dem positiven Pole in Verb., so zeigte sich auch nach $1^3/_4$ Stdn. noch kein merklicher Unterschied im Gewichte beider Schalen; war aber der Draht mit dem negativen Pole verbunden, so verlor das W. in der Schale in $1^1/_2$ Stunden $^1/_{1000}$ seines Gewichtes mehr als das isolierte W. Die Verss. waren bei gewöhnlichem Drucke angestellt.

Wurde in einem auf 0,000 76 mm also einem Millionstel einer Atmosphäre leer gepumpten Gefäße *Kadmium* sowohl mit dem negativen als mit dem positiven Pole verbunden u. wurden beide durch ein Paraffinbad auf 230° erwärmt (F. vom Kadmium ist 320°, K. 860°), so verflüchtigten sich am positiven Pole in 30 Minuten 0,09 g, am negativen 7,52 g. Wurde das Metall etwas über seinen F. erhitzt, so konnten in wenigen Stunden 350 g am negativen Pole abdestilliert werden.

Von *Silber* wurden unter 3 mm Druck während $1^1/_2$-stünd. Durchschlagens der Funken am positiven Pole 0,01, am negativen 0,19 g destilliert, während das Metall bis nahe zum Erweichen der Glasröhre, in der es sich befand, erhitzt wurde.

Um festzustellen, ob die Phosphoreszenz beim Durchgange der Funken durch das Vakuum von den abgeschleuderten Metallteilchen herrührt oder von den äußerst verdünnten Gasteilen der „strahlenden Materie", wurde in der Nähe des negativen Poles eine durch eine kleine Öffnung durchbrochene Glimmerplatte als Diaphragma angebracht; es zeigte sich, daß kein Silber über das Glimmerplättchen hinaus geschleudert wurde, daß aber auch der von Silber freie Teil der Röhre kontinuierlich im Phosphoreszenzlichte erglühte. *Aluminium* ist so gut wie gar nicht flüchtig, trotzdem ergab sich bei Verbindung desselben mit dem negativen Pole, daß von demselben ein ebenso starkes Phosphoreszenzlicht ausging, wie von einem Silberpole. Bei Anwendung von *Messing* als negativen Pol zeigte sich keine fraktionierte Destillation der beiden Metalle, sondern der Metallbeschlag in der Nähe des negativen Poles enthielt Kupfer u. Zink u. war messingfarben. Dagegen ließ sich aus einer *Goldaluminiumlegierung* das Gold abdestillieren, u. die purpurfarbene Legierung zeigte nach der Verbindung mit dem negativen Pol an der Oberfläche die rein weiße Farbe des Aluminiums.

Vergleichende Verss. über die Flüchtigkeit der einzelnen Metalle unter dem Einflusse der elektrischen Entladung ergaben für die Einheit der Oberfläche u. Gold = 100 die Werte:

Pd	Au	Ag	Pb	Sn	Messing	Pt	Cu	Cd	Ni	Ir	Fe
108,00	100,00	82,68	75,04	56,96	51,58	44,00	40,24	31,99	10,99	10,49	5,50.

oder bei Division durch D. der Metalle:

9,00 5,18 7,88 6,61 7,76 — 2,02 2,52 3,72 1,29 0,47 0,71.

Al u. Mg sind so gut wie nicht flüchtig. Die Reihenfolge der Flüchtigkeit der Metalle ist sonach eine andere, als unter gewöhnlichen Umständen. Es gelang, von Au, Pt u. Ag gut ablösbare, zusammenhängende Blättchen als Beschlag auf der Glasröhre in der Nähe des negativen Poles in Mengen von 2—3 g zu erhalten.

Während sich Silber unter dem Einflusse der elektrischen Entladungen verflüchtigt, nimmt die Oberfläche sofort nach der Verb. mit dem Pole die Farbe von Rotglut an, aber die übrige M. behält ihre gewöhnliche Farbe. Die Kraft, durch welche die Silberatome abgeschleudert werden, kommt sonach nur an der Oberfläche zur Geltung, u. daher scheint die elektrische Verflüchtigung mit geringerem Kraftaufwande zu stande zu kommen, als die Verflüchtigung durch die Wärme, bei der die sämtlichen Atome eine gleiche Beschleunigung erfahren müssen, damit die an der Oberfläche befindlichen abgeschleudert werden. (ChN. **63**. 287—90. 19/6.) Bodl.

Giacomo Ciamician, *Elektrolytische Dissociation.* (Gz. **19**. 437—44. 15/5. — C. **91**. I. 118.) Sachsse.

J. W. Brühl, *Über die Beziehungen zwischen der Dispersion u. der chemischen Zusammensetzung der Körper, nebst einer Neuberechnung der Atomrefraktionen.* Auszug aus der **91**. I. 609 referierten Abhandlung. (B. **24**. 1823—32. 22/6. [26/5.] Heidelberg.) Wagner.

J. W. Brühl, *Über die Beziehungen zwischen der Refraktion der Gase und Dämpfe und deren chemischer Zusammensetzung.* Auszug aus der **91**. I. 561 referierten Arbeit. (B. **24**. 1815—22. 22/6. [26/5.] Heidelberg.) Wagner.

J. H. Gladstone, *Die Molekularrefraktion und -dispersion verschiedener Substanzen in Lösung.* (Forts. zu **91**. I. 909). In verd. Lsgg. kann wegen des gröfseren Einflusses der Versuchsfehler nicht die nämliche Übereinstimmung zwischen den gefundenen u. berechneten Zahlen erwartet werden, wie bei den reinen Fll. Indessen ist die Übereinstimmung zuweilen auch hier eine sehr grofse. *Terpenhydrat* und *Terpilendihydrochlorid* erscheinen als gesättigte Verbb., u. dasselbe gilt für den *Campher* u. seine Derivate, mit Ausnahme des Benzylcamphers, $C_{17}H_{22}O$, und des Benzalcamphers, $C_{17}H_{20}O$, welche eine weit stärkere Dispersion besitzen, als erwartet worden war. *Rohrzucker* hat etwas zu kleine, *Mannit* etwas zu grofse Refraktion u. Dispersion, *Milchzucker*, Dextrose u. Glykose verhalten sich normal.

HCl, HBr u. HJ geben Zahlen, die weit gröfser sind, als die Summe der Werte für Wasserstoff u. Halogen, die aus den Verss. an Paraffinderivv. berechnet waren. Selenige u. Selensäure, SO_2 u. H_2SO_4 u. Metaphosphorsäure geben dagegen kleinere Zahlen, als der Berechnung aus den Elementen entspricht.

Von Salzen u. Basen wurden die Verbb. des Al, NH_3, Ba, Ca, Ce, Cr, Di, Fe, Ir, Pb, Li, La, Mg, K, Ag, Na u. Sn unters. NH_3 giebt in allen Konzentrationen die berechneten Werte. Die Refraktionsäquivalente von Ce, Di und La sind 12,4, 16,4 und 15,5. Die Molekularrefraktion von ClO_3 in seinen wss. Salzlsgg. ist 18,3, von BrO_3 24,9 u. von JO_3 33,8. — In der Diskussion hob Perkin die grofse Übereinstimmung der von Gladstone u. der von dem Redner aus dem Studium des magnetischen Drehungsvermögens gezogenen Schlüsse hervor, namentlich in betreff der hohen Werte von S u. P u. der niedrigen von deren Säuren. (LChS. [4/6.*]; ChN. **63**. 304—5.) Bodländer.

Jos. M. Eder, *Neue Banden u. Linien im Emissionsspektrum der Ammoniakoxygenflamme.* (Vorläufige Mitteilung.) Bei der spektro-photographischen Unters. des mit Sauerstoff brennenden Ammoniaks entdeckte Vf. zahlreiche neue charakteristische Linien u. Banden im Violett u. Ultraviolett (240 neue Linien von λ =

5000 bis $\lambda = 2262$ im äuſsersten Ultraviolett), welche bezüglich ihrer Wellenlänge bestimmt wurden. Der vorliegenden Abhandlung ist die Beschreibung u. Zeichnung des charakteristischen Baues des Emissionsspektrums des Ammoniaks beigegeben. (MCh. **12**. 86—88. 18/6. I. Wien. k. k. Versuchsanstalt f. Photographie.) WACHTER.

R. H. Adie, *Der osmotische Druck von Salzlösungen.* (JCh. **59**. 344—72. — C. **91**. I. 690). ARENDT.

Van't Hoff, *Ausnahmen vom Raoult'schen Gesetze.* Die bekannten Ausnahmen, wo die durch den Vers. gefundene molekulare Erniedrigung kleiner ist als von der Theorie verlangt, sind folgende vier: Das Thiophen in Bzl.-Lsg., das m-Kresol in Phenollsg., Antimon in Zinn gel. u. β-Naphtol in Naphtalinlsg. Vf. zeigt für diese Substanzen, mit Ausnahme des m-Kresols, daſs die gebildeten Krystalle nicht von dem reinen Lösungsmittel gebildet sind, sondern durch ein isomorphes Gemisch von Lösungsmittel u. dem untersuchten Körper. Vf. beschreibt ein Trennungsverfahren des Antimons, welches darin besteht, daſs man dasselbe in seine gasförmige Wasserstoffverbindung verwandelt u. dann daraus regeneriert. (BPar. [3.] **5**. 932. [22/5.*].) SACHSSE.

Berthelot u. **André**, *Kalorimetrische Untersuchungen über die Huminsäuren aus Zucker* (vergl. **91**. I. 1030). Die Humussäure kann in zwei Zuständen erhalten werden, einmal als Anhydrid, $C_{18}H_{14}O_6$, nach dem Trocknen bei 130°, und dann als Hydrat, $C_{18}H_{16}O_7$. Indes ist letzteres nicht beständig, sondern hat die Neigung W. zu verlieren. Die zu den Verss. angewandte Huminsäure war ein solches teilweise entwässertes Gemisch von Hydrat u. Anhydrid u. entsprach nach Analyse der Zus. $2C_{18}H_{16}O_7 + C_{18}H_{14}O_6$. Bei der Verbrennung entwickelte 1 g 5880 cal. bei konst. Vol., woraus sich als Bildungswärme aus C (Diamant) 731 cal. pro Gramm berechnen, wenn man alle Elemente als frei nimmt. Wäre aber der O mit H zu H_2O verbunden, welches sich dann mit dem C und dem überschüssigen H verbindet, so würde die Bildung dieses W. 1359 cal. entwickeln, woraus folgt, daſs die zweite Rk. 628 cal. absorbierte. Dies stellt die in 1 g Huminsäure aufgespeicherte Energie dar, wenn man annimmt, daſs sie aus Verb. mit präformiertem W. hervorgeht. Diese Energiereserve repräsentiert $^1/_9$ der totalen Verbrennungswärme der Verb. oder $^1/_8$ der Verbrennungswärme des darin enthaltenen Kohlenstoffes. Für die Glykose oder Saccharose beträgt diese Reserve ungefähr $^1/_6$. Es findet also Entwickelung von Wärme bei der mit Deshydratation verbundenen molekularen Kondensation statt, welche die Huminsäure erzeugt. Mit anderen Worten hat man hier einen neuen Beweis für das allgemeine von BERTHELOT ausgesprochene Gesetz, daſs die molekularen Kondensationen mit Elimination von W. oder anderen Elementen, welche auf den Kohlenstoff als Grenze hinauslaufen, sich mit Entwickelung von Wärme und Energieverlust vollziehen. Die Rk., welche 3 Mol. Glykose in 1 Mol. Huminsäure verwandelt, würde ungefähr +110 Cal. entwickeln.

Die bei 100° getrocknete Huminsäure quillt, in W. verteilt, auf und bildet eine breiige M., aus welcher das W. nur langsam u. bräunlich mit saurer Rk. abläuft. Die in Lsg. gehende Menge ist indes so unbedeutend, daſs der Lösungsvorgang bei den kalorimetrischen Bestimmungen vernachlässigt werden kann. Dasselbe gilt indes nicht für die chemische Wirkung. Bei Berührung von W. mit Huminsäure entwickelt sich eine deutliche Wärmemenge. Dieselbe betrug bei 1 Tl. der angewandten Humussubstanz und 40 Tln. W. +0,101 cal., oder für 1 Mol. Huminsäure in dem thatsächlich vorliegenden Zustande $^1/_3$ $(2C_{18}H_{16}O_7 + C_{18}H_{14}O_6)$ + 3,9 Cal. Hierzu muſs man noch +1,0 hinzufügen, um die vollständige Hydratation der Huminsäure zu berücksichtigen, was also +4,9 Cal. für das obige System oder 13,7 für die Rk. $C_{18}H_{14}O_6 + H_2O = C_{18}H_{16}O_7$ ausmacht. Diese Zahl liegt der Hydratationswärme des Essigsäureanhydrids +13,9 sehr nahe. Indes ist es bemerkenswert, daſs das Humin-

säurehydrat einen Teil seines W. bei gewöhnlicher Temperatur verliert, eine Eigenschaft, die andere mehrbasische Säuren erst bei höherer Temperatur zeigen. Dieser Dissociationszustand des Huminsäurehydrates verdient deshalb Beachtung, weil er eine der dunklen Quellen anzeigt, durch welche die fremde Energie des umgebenden Mittels sich in die Vegetationserscheinungen u. die physiologischen Vorgänge einführen kann. Unter dem Einflusse der Carbonate u. alkal. Silikate der Erde können die der Huminsäure analogen Verbb. des Bodens Salze bilden, wobei sie die oben angegebene Hydratationswärme entwickeln. Wenn nun diese Salze von den vegetabilischen Säuren der Pflanzen zers. werden, so werden die Huminsäuren regeneriert. Die im ersten Augenblicke erzeugten sauren Hydrate dissociieren sich aber alsbald mit Bildung von Anhydriden und Wärmeabsorption, wobei das System auf Kosten der Umgebung die während der Hydratation der Säuren verlorene Wärme wieder aufnimmt. Dieser Cyklus von Rkk. kann sich vielmals wiederholen, so daſs unaufhörlich neue Energie zugeführt wird, welche durch die inneren Rkk. der Pflanze ausgenutzt wird.

Die Humussäure verbindet sich mit 3 Äq. Kali zu unl. Salzen. Das erste einbasische, sehr beständige Salz wird unter Entwickelung von + 18 Cal. gebildet, ist also in dieser Beziehung vergleichbar mit den festen alkal. Salzen mit energischen Mineralsäuren. Die beiden anderen Basenäquivalente, welche sich mit dem ersten Salze zu einem ebenfalls unlösl. basischen Salze verbinden, entwickeln viel weniger Wärme. (Cr. **112**. 1237—45. [1/6.*].) SACHSSE.

Anorganische Chemie.

Berthelot, *Hypersulfate*. Vf. will in dieser Arbeit Beweise bringen für die Existenz einer Hyperschwefelsäure, sowohl im Zustande des Anhydrids S_2O_7, als des Hydrats u. der Salze. Man erhält eine Lsg. der Hyperschwefelsäure mit Schwefelsäure gemischt bei der Elektrolyse der letzteren. Neutralisiert man die Fl. mit Baryt oder Kali, so erhält man eine gewisse Menge des neutralen Persulfats u. zwar um so mehr, je niedriger die Temperatur ist. Die erhaltene Fl. wird namentlich beim Erhitzen rasch sauer u. verliert gleichzeitig O. Der entwickelte O u. die entstehende freie Schwefelsäure stehen in einem Verhältnis zu einander, das sich durch folgende Gleichung ausdrücken läſst:

$$S_2O_8K_2 + H_2O = SO_4K_2 + SO_4H_2 + O.$$

Namentlich genau läſst sich die Zers. bei dem Ba-Hypersulfat verfolgen, weil dieses l. ist, u. seine Lsg. sich von dem Ba-Sulfat trennen läſst. Bei diesen Verss. zur Bestimmung des Sauerstoffes muſs man das Wasserstoffsuperoxyd beachten, welches oft in wechselnder Menge neben der Hyperschwefelsäure vorhanden ist (vgl. TRAUBE **91**. II. 147). (Cr. **112**. 1481—83. [29/6.*].) SACHSSE.

R. Benedict, *Fluſssäure*. Die in Guttaperchaflaschen in den Handel kommende Fluſssäure wird nach kurzer Zeit für die chemische Analyse unbrauchbar, weil die Säure dann einen reichlichen, zum gröſsten Teile aus Eisenoxyd bestehenden Glührückstand hinterläſst. Auf Vf's. Wunsch hat H. TROMMSDORFF in Erfurt Flaschen aus reinem Hartgummi anfertigen lassen. Eine dem Vf. vor mehr als einem Jahre in einer solchen Flasche eingesandte Säure hielt sich bis heute vollständig rein, indem 25 ccm nur 0,0005 g Rückstand hinterlieſsen. Dieselben Flaschen sollten auch zur Aufbewahrung von Kieselfluſssäure angewandt werden. (ChZ. **15**. 881. 24/6.) SACHSSE.

Henri Moissan, *Einwirkung von Fluor auf Phosphortrifluorid*. Sobald beide Gase auf einander treffen, entsteht eine gelbe Flamme von nicht zu hoher Temperatur

u. das Trifluorid sättigt sich mit Fluor, wobei Pentafluorid entsteht. (BPar. [3.] **5.** 880. 5/6.) SACHSSE.

A. Besson, *Darstellung der Siliciumchlorojodide.* Man destilliert krystallisiertes Silicium bei einer der Rotglut naheliegenden Temperatur mit Chlorjod ClJ. Die durch Jod schwach gefärbte Fl. wird über Kupferdrehspänen fraktioniert destilliert, wobei man farblose Prodd. erhält. Man erhält nach u. nach Si_2Cl_5J, K. 113—114°, $Si_2Cl_4J_2$, K. 172°, u. endlich das letzte Glied der Reihe Si_2ClJ_5, eine farblose Fl., die sich an der Luft rasch färbt u. zwischen 234—237° sd. In der Kälte wird die Verb. fest u. bildet eine weifse krystallinische M., welche bei +2° schm. Vf. versuchte, auf dieselbe Weise durch Destillation von Bor mit Bromjod die Bromojodide von Bor darzustellen, indes geht eine beträchtliche Menge Jod unverändert über u. verunreinigt das Prod. Chlorschwefelsäure, S_2Cl_2, destilliert über Silicium unterhalb Rotglut unter Bildung von Si_2Cl_4, wobei Schwefel frei wird. Bei lebhafter Rotglut bilden sich aber neben Si_2Cl_4 Chlorosulfide, von denen, wie es scheint, sich drei isolieren lassen. (Cr. **112**. 1314—16. [8/6.*].) SACHSSE.

A. Besson, *Über Siliciumbromjodide.* 1. Erhitzt man Siliciumbromoform, $SiHBr_3$, im geschlossenen Rohr bei Ggw. von J auf 200—250°, so bildet sich in der Hauptsache das Bromjodid $SiJBr_3$. — 2. Trockenes HJ-Gas wirkt bei einer der Rot glut nahe liegenden Temperatur auf $SiBr_4$ ein u. bildet Substitutionsprodd., grofsen teils $SiJBr_3$. — 3. Die drei möglichen Siliciumbromjodide, $SiJBr_3$, SiJ_2Br_2 u. SiJ_3Br, bilden sich gleichzeitig, wenn man etwas $SiBr_4$ u. SiJ_4 über kryst. Si destilliert u. auf eine der Rotglut nahe liegende Temperatur erhitzt. Man rektifiziert das Destillat über einer Cu-Spirale durch gebrochene Dest. u. erhält auf diese Weise farblose Verbb. Dieselben färben sich schnell an der Luft u. liefern mit trockenem NH_3-Gas feste, weifse u. durch W. zers. Verbb.

$SiBr_3J$, farblose Fl., K. 192°, erstarrt in der Kälte u. zeigt das Phänomen der Überschmelzung, wird unter —20° noch nicht fest, schm. bei 14°. — *$SiBr_2J_2$*, feste weifse M., F. ca. 38°, K. 230—231°. — *$SiBrJ_3$*, feste weifse M., F. ca. 53°, K. ca. 255°; schwer von SiJ_4 zu trennen. (Cr. **112**. 1447—48. [22/6.*].) HEFELMANN.

C. Limb, *Über die Elektrolyse von reinem Bariumchlorid und einem Gemisch von diesem mit Kochsalz.* Als Vf. einen Strom von 30 Amp. durch schm. $BaCl_2$ leitete, fiel derselbe nach einigen Minuten bis auf 2—3 Amp., da sich ein unschm., sehr resistenter Bodensatz gebildet hatte. Ba konnte nicht nachgewiesen werden, die wss. Lsg. der Schm. reagierte schwach alkalisch. Die Annahme, dafs sich ein Ba-Subchlorid gebildet habe, bestätigten Verss. der Elektrolyse eines geschm. Gemisches gleicher Teile $BaCl_2$ u. NaCl. Die Elektrolyse ging gut von statten, Cl entwickelte sich stürmisch u. brachte eine Art Sd. in der Nähe der Anode hervor. Beim Eintauchen der Kathode in W. nach der Elektrolyse entwickelte sich nur eine geringe Menge H, Ba konnte im übrigen nicht isoliert werden. Die erkaltete Schm. zeigte in 2 Fällen folgende abweichende Zus.: freies BaO 6,15; 6,17%; Cl 43,29; 44,37%, Ba 31,47; 26,89%; Na 19,09; 22,57%. Im ersten Falle ist ein Verlust von 2,48%, im zweiten ein solcher von 4,41% Cl eingetreten, welche Vf. auf Rechnung eines gebildeten Subchlorids von Ba, Na oder einer Subchloriddoppelverb. setzt. (Cr. **112**. 1434—36. [22/6.*].) HEFELMANN.

Raoult Varet, *Cyanverbindungen des Magnesiums.* Magnesia l. sich in Cyanwasserstoffsäure, beim Eindampfen bleibt aber Magnesia zurück, u. die Cyanwasserstoffsäure entweicht. Dagegen lassen sich folgende Doppelsalze darstellen: *Magnesiumquecksilberjodocyanid*, MgCy.HgCy.HgJ.8HO. Man l. Jodmagnesium in einer konz. Lsg. von Cyanquecksilber und erhält grofse, schwach gelbliche Blättchen der Verb. Bei vorsichtigem Erhitzen des Salzes entweicht Cyanwasserstoff u. W., während Jodquecksilber sublimiert. Erhöht man die Temperatur, so schm. das Salz, Jodqueck-

silber u. Quecksilber sublimieren, u. Cyan entweicht. Aus diesen Zers. schliefst Vf., dafs es sich nicht um ein einfaches Doppelsalz zwischen Jodmagnesium und Cyanquecksilber handelt, sondern dafs die Formel des Salzes, wie oben angegeben, komplizierter ist. In ähnlicher Weise erhält man auch ein zweites Salz, MgCy.HgCy.HgBr.8HO oder Hg_2Cy_2.MgBr.8HO. (Cr. **112.** 1449—51. [22/6.*].) SACHSSE.

Giovanni Giorgis, *Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd und mit Kohlensäure gesättigtem Wasser auf Magnesium.* Nach WELTZIEN wirkt das Superoxyd langsam auf Magnesium u. giebt eine stark alkal. Fl., welche das normale Hydroxyd $Mg(OH)_2$ enthält. Dieselbe giebt beim Eindampfen eine weifse, stark alkal. M., welche sich in W. vollständig l. Vf. hat diese Angaben WELTZIEN's einer Prüfung unterzogen. In der That reagiert Superoxyd langsam auf Mg, u. nach einiger Zeit läfst sich alk. Rk. der Fl. beobachten. Nach einigen Tagen findet man nadelförmige Krystalle, welche, von der Mutterlauge befreit, mit HCl Kohlensäure entwickeln. Letztere konnte aus der Lsg. des H_2O_2 stammen oder auch aus der Luft, da der Versuch zunächst ohne besondere Vorsichtsmafsregeln angestellt war. Um die Dazwischenkunft der CO_2 zu vermeiden, wurde daher der Vers. mit vollständig von dieser befreiten Materialien u. vor Luft geschützt wiederholt. Die Fl. wurde dabei auch alkal., aber in geringerem Grade, u. beim Eindampfen erhielt man einen flockigen, nicht mehr krystallinischen Rückstand, welcher sich in CO_2-freiem W. nur wenig l. Es steht dies mit der Behauptung WELTZIEN's von der vollständigen Löslichkeit des Rückstandes im Widerspruche. Die gemachten Beobachtungen gaben nun Veranlassung, weiter die Einw. von mit CO_2 beladenem W. auf Mg zu prüfen. Dabei ergab sich, dafs reines W. oder Wasserstoffsuperoxyd mit CO_2 beladen das Magnesium in neutrales Carbonat $MgCO_3.3H_2O$ umwandeln, welches meist krystallinisch erhalten wird, u. dafs also die wss. Lsg. von CO_2-Anhydrid ganz wie eine wahre Säure nach der Gleichung $H_2CO_3 + Mg = MgCO_3 + H_2$ einwirkt. (RAL. **7.** 461—64. [17/5.*].) SACHSSE.

A. Bettendorff, *II. Studien über die Erden der Cerium- und Yttriumgruppe* (Forts. von **90.** I. 707). Nach Entfernung der Ytteriterden, des Ceroxyds und der Lanthanerde enthielten die vom Vf. verarbeiteten Orthiterden Didym, Samarium, Gadolinium u. Terbium. Durch partielle Zers. der Nitrate (l. c.) reichert sich das Didymnitrat in den letzten Fraktionen an. Mit der Abnahme des Didymgehaltes u. dem Steigen des Äquivalentgewichtes der Oxyde steigt der F. der Nitrate sehr stark. Die konz. Lsg., Nitratlsg. der Oxyde RO = 118,0—119,5, bleibt beim Vermischen mit wss. konz. K_2SO_4-Lsg. oft Tage lang klar u. scheidet dann erst durchsichtige, schwefelgelbe Kryställchen von vorwaltend Kaliumsamariumsulfat aus, die eine weifse Erde (RO = 116,30—116,49) liefern. In Lsg. bleibt eine gelbrote Erde (als Doppelsalz) von RO = 119,96, ein Gemisch von Terbin- u. Gadolinerde. Aus der gereinigten Samarerde ergab sich das Atomgewicht des Samariums zu R^{II} = 100,06 oder R^{III} = 150,09. — Die reine *Samarerde* ist vollkommen weifs, besitzt, an einem feinen Pt-Draht geglüht, ein beträchtliches Lichtemissionsvermögen u. zeigt dabei ein leuchtendes Spektrum mit hellen Streifen, die den dunkeln Bändern des Absorptionsspektrums ihrer Lsg. genau entsprechen, ebenso wie Erbinerde u. Didymoxyd. Derselben kommen die hellen Streifen $\lambda\mu\mu$ 6365, 6000, 5605, 4960 u. 4755 zu. Während der sichtbare Teil des Absorptionsspektrums von Samariumlsgg. aus sechs Streifen besteht, zeigen kryst. Samariumsalze elf schmale, scharf begrenzte Linien. Das Funkenspektrum des Samariumchlorürs zeigt eine ungemein grofse Anzahl feiner Linien, von denen die des grünen u. blauen Teiles die charakteristischsten sind. Für die Annahme, dafs die Samarerde aus mehreren fast gleichartigen Erden bestehe, ergab sich kein Stützpunkt.

Vf. prüfte die Samarerde weiterhin auf ihr Luminiszenzvermögen, konnte aber während der ganzen Dauer der oft wiederholten u. variierten Verss. nicht die

schwächste Luminiszenz beobachten. Bei dieser Gelegenheit stellte Vf. fest, daſs heftig geglühte reine Lanthanerde im höchsten Grade fähig ist, mit smaragdgrünem Lichte zu luminiszieren u. an Schönheit das Flammenspektrum des $CaCl_2$ übertrifft. Das diskontinuierliche Luminiszenzspektrum der Lanthanerde wird vom Vf. genau beschrieben. (A. **263**. 164—74. 3/4. [24/1.].) HEFELMANN.

L. Ouvrard, *Über Alkalizirkonate*. Vf. versucht, Li-Zirkonat durch Einw. von ZrO_2 auf Li_2CO_3 oder geschm. LiCl darzustellen. Erhitzt man ZrO_2 mit Li_2CO_3 über dem Bunsenbrenner 6—8 Stdn., so wird CO_2 frei, u. es bleibt eine M. zurück, die beim Ausziehen mit durch Essigsäure angesäuertem sd. W. krystallisiertes ZrO_2 quantitativ hinterläſst. Ersetzt man ZrO_2 bei dieser Rk. durch fein gepulvertes Zirkonmineral, so ist der Verlauf der Rk. der nämliche, und man erhält nach Abscheidung der SiO_2 wiederum kryst., in diesem Falle viel dichteres ZrO_2. Ersetzt man dagegen Li_2CO_3 durch geschm. LiCl, so hinterbleibt sowohl bei Anwendung von ZrO_2, wie auch von Zirkonmineral eine Schm., welche nach Behandlung mit W. abgeplattete Prismen von *Lithiumzirkonat*, Li_2ZrO_3, hinterläſst, welche schwer umkrystallisiert, durch Säuren leicht zers. werden können. — Erhitzt man ZrO_2 einige Stdn. lang über der Bunsenflamme mit überschüssigem K_2CO_3, so krystallisiert bei genügend langem Erhitzen ZrO_2 in hexagonalen Lamellen aus, schneller noch, wenn man zur lebhaften Rotglut erhitzt. Setzt man dagegen feingepulvertes Zirkonmineral mit der vierfachen Menge K_2CO_3 $^1/_4$ Stde. lebhafter Rotglut aus, so erhält man tafelförmige Krystalle von *Kaliumsilicozirkonat*, $SiO_2.ZrO_2.K_2O$, Prismen, welche durch HF u. $(NH_4)HSO_4$ zers. werden. Die Krystalle depolarisieren das Licht sehr stark, mit longitudinalen Auslöschungen. Beim längeren Schm. von Zirkonmineral mit K_2CO_3 bildet sich ebenso kryst. ZrO_2, wie LÉVY und BOURGEOIS für Schmelzen von Zirkon und Na_2CO_3 gezeigt haben. — Die Versuche Vfs. beweisen jedenfalls, daſs sich Zirkonsilikat wie eine wahre Säure verhält. (Cr. **112**. 1444—46. [22/6.*].) HEFELMANN.

A. Recoura, *Wirkung der Wärme auf Chromisalzlösungen. Grüne Salze des Chroms*. BERZELIUS, LOEWEL u. FREMY nehmen an, daſs Chromisalzlösungen unter dem Einfluſs der Wärme in eine isomere Modifikation übergehen, SCHRÖTTER dagegen führt den Farbenwechsel auf eine partielle Deshydratation des gelösten Salzes zurück, u. nach einer dritten Annahme endlich, die durch KRÜGER, SIEWERT und VAN CLEEF vertreten wird, zersetzt sich das gel. Chromisalz unter dem Einfluſs der Wärme in ein mit grüner Farbe l. basisches Salz und in freie Säure, oder besser saures Salz. Thermochemische Verss. Vfs. führten zu dem Resultate, daſs sowohl die Auffassung von BERZELIUS, LOEWEL und FREMY, wie auch die Ansicht von KRÜGER, SIEWERT und VAN CLEEF richtig ist, daſs nämlich Chromisalzlsgg. in der Hitze ein Gemisch eines gel. basischen Salzes mit freier Säure darst., u. daſs diese Lsgg. eine eigentümliche Modifikation des Chromoxyds enthalten, welche letztere eine andere Menge Säure zur Neutralisation benötigt als das violette Chromoxyd. — Eine Chromichlorid- oder -Sulfatlsg. lieferte, auf 100° erhitzt, saure Dämpfe, trocknes Chromisalz dagegen nicht. Aus den Bestimmungen der Neutralisationswärme der grünen Chromisulfatlsg. ergab sich, daſs auf 1 Äq. $C_2O_3.3SO_3$ genau $^1/_2$ Äq. SO_3 vorhanden ist, daſs dieselbe aus einer Lsg. freier SO_3 und einem basischen Chromisulfat. $2Cr_2O_3, 5SO_3$ besteht. Die Verb. $2Cr_2O_3.5SO_3$ ist in freiem Zustande nicht existenzfähig u. liefert bei Zers. durch Alkalien ein *neues Chromoxyd*, von dem 1 Mol. nur 2 Mol. SO_3 zu binden vermag:

C_2O_3, aus grünem Sulfat gefällt, $+ 2H_2SO_4$ gel. $= Cr_2O_3.2SO_3$. + 17,4 Cal.
$Cr_2O_3.2SO_3 + H_2SO_4$ gelöst . . . . — 0,4 „

Die Wärmeabsorption rührt von der Einw. von H_2SO_4 auf das Na_2SO_4 der Lösung her. (Cr. **112**. 1439—42. [22/6.*].) HEFELMANN.

Henri Gautier und **Georges Charpy**, *Einwirkung der Salpetersäure von verschiedener Konzentration auf Eisen.* Bringt man bei gewöhnlicher Temperatur Eisen in Salpetersäure von steigender Konzentration, so findet keine Gasentwickelung von dem Metalle aus statt, sobald das D. der Säure höher als 1,21 wird. Trotzdem erfolgt Einw., u. es entsteht Eisennitrat, sowie Spuren von Ammoniak und Stickstoffdioxyd, welche in der Lsg. bleiben. Die Temperatur ist von Einfluſs auf die Erscheinung. Bei 15° hat man langsame Einw. für alle Säuren, deren D. höher ist als 1,21, bei 60° nur für Säuren mit höherem D. als 1,38. Erhitzt man also Eisen mit gewöhnlicher Salpetersäure (D. 1,38), so beobachtet man die Gasentwickelung von 60° an, u. die Rk. wird von selbst lebhafter, aber man kann die Einw. anhalten, indem man durch ein Kältegemisch abkühlt, oder indem man das Eisen in kalte Säure bringt. Wendet man teilweise oxydiertes Metall an, wie dies in allen Fällen sein wird, wo man nicht das Oxyd besonders sorgfältig entfernt hat, so löst sich dieses Oxyd, bewirkt Temperaturerhöhung, u. man kann dann Einw. mit Gasentwickelung auch mit Säuren beobachten, deren Konzentration für reines Eisen zu hoch sein würde. Daſs die Einw. auf das Eisen unter diesen Umständen der durch die Lsg. des Oxyds bewirkten Temperaturerhöhung zu verdanken ist, kann man leicht beobachten. Man bringt ein teilweise oxydiertes Stück Eisen in eine groſse Säuremasse. Rührt man dabei konstant um, um jede lokale Temperaturerhöhung zu vermeiden, so l. sich das Oxyd nach und nach, und wenn die Oberfläche des Metalls ganz blank geworden ist, bemerkt man in der Ruhe keine Gasentwickelung. Die Thatsache, daſs das Eisen kontinuierlich, wenn auch sehr langsam von Salpetersäure, D. höher als 1,21, angegriffen wird, macht die Hypothese von einer Gasschicht oder einer Oxydschicht unnötig, welche die Passivität des partiell oxydierten Eisens nach Berührung mit rauchender Salpetersäure bewirken soll. Die Säure bewirkt nur eine Modifikation des Oxyds, das sie unangreifbar macht. Es ist allerdings schwierig, die Natur dieser Modifikation zu bestimmen, Vff. glauben, daſs dieselbe in einer Deshydratation besteht. Salpetersäure greift also Eisen an, einerlei, welches ihre Konzentration ist. Aber der Angriff kann nach zwei verschiedenen Arten erfolgen. Einer schnell und mit Gasentwickelung, der andere langsam und ohne diese. Die Passivität des Eisens besteht in dem langsamen Angriff ohne Gasentwickelung, nicht aber, wie man bisher annahm, in dem Versagen jeder Einw. (Cr. **112**. 1451—53. [22/6.*].) Sachsse.

Ludwig Mond und **Friedr. Quincke**, *Notiz über eine flüchtige Verbindung von Eisen und Kohlenoxyd.* Die Vff. haben die Versuche fortgesetzt, eine ähnliche Verb. von CO mit Metallen, wie die mit Nickel früher erhaltene darzustellen (**90**. II. 331 u. 544), u. eine solche mit Eisen gewonnen. Eisenoxalat wurde im Wasserstoffstrome bei möglichst niedriger Temperatur — etwas über 400° — reduziert, auf 80° erkaltet und mit CO behandelt. Es bildete sich eine kleine Menge eines Gases, das die Flamme gelb färbt u., durch ein auf 200—350° erhitztes Rohr geleitet, in demselben einen Spiegel von reinem metallischen Eisen, bei höherer Temperatur Flocken eines Gemisches von Eisen mit 79,3% Kohlenstoff absetzt. Die in einem Liter des Gases enthaltene Menge der Eisenverb. betrug weniger als 2 ccm. Für die Analyse wurde das Gas in schweren KW-stoffen vom K. 250—300° aufgefangen, u. aus demselben wurde durch Erwärmung auf 100° u. Evakuieren auf 500 mm die Luft und das CO, welche gleichfalls absorbiert worden waren, entfernt. Von der flüchtigen Eisenverb. wird unter diesen Bedingungen nichts abgegeben oder zersetzt. Darauf wurde abgekühlt u. das Volum des entwickelten Gasgemenges gemessen, dann wurde die Fl. auf 180° 1—2½ Stunden erhitzt, bis das Volum des dabei entwickelten Gases nicht mehr zunahm; hierbei fand eine Zers. der in der Fl. gelösten flüchtigen Eisenverb. statt unter Entwickelung von CO, das eine sehr geringe Menge CO_2, aber nicht die geringste Spur Wasserstoff enthielt, und Ausscheidung von metallischem Eisen.

Die Menge des gebildeten CO wurde aus der Volumzunahme des Gases über der Fl. berechnet, das Eisen wurde durch Filtration des mit Ä. vermischten KW-stoffs abgeschieden, in Fe_2O_3 verwandelt und als solches gewogen. Es ergab sich hieraus für die flüchtige Eisenverb. die der Nickelverb. $Ni(CO)_4$ analoge Formel $Fe(CO)_4$.

Es gelingt nicht, das Gas aus der Lsg. in KW-stoffen, die sehr wenig davon aufnehmen, auszupumpen. H_2SO_4 absorbiert die Verb. vollständig, aber die Lösung zers. sich sehr rasch. (LChS. [15/6.*]; ChN. **63.** 301.) BODLÄNDER.

Berthelot, *Eisencarbonyl und Nickelcarbonyl.* Vf. beschreibt zunächst die Darstellung des *Eisencarbonyls.* Man erhält das hierzu nötige Eisen im passenden Zustande durch langsame Reduktion des gefällten Eisenoxyds mit Wasserstoff bei möglichst niederer Temperatur. Man kann das Eisen auch durch Zers. des Ferrooxalats darstellen, nachdem man die Reduktion durch H vervollständigt hat. Die Rk. des Kohlenoxyds auf dieses Eisen tritt bei 45° ein. Das mit W. gewaschene Gas brennt mit leuchtender Flamme, die ein charakteristisches Spektrum zeigt, u. setzt an einem hineingehaltenen Gegenstand Flecke von mehr oder weniger oxydiertem Eisen ab. Auch beim Glühen des Gases in einer Röhre scheidet sich Eisen ab. Die Menge des Eisencarbonyls, welche bei der angegebenen Darst. entsteht, ist indes sehr gering, so daſs seine Isolierung noch nicht möglich war.

Das von MOND, LANG u. QUINCKE entdeckte *Nickelcarbonyl* sd. bei 46°, ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig, wenn es gasförmig oder flüssig vollkommen vor Luft geschützt aufbewahrt wird, andernfalls oxydiert es sich. Seine Zers. findet in zweierlei Weise statt, entweder bei langsamem Erhitzen in CO und Ni oder bei schnellem Erhitzen unter Explosion in Nickel, Kohlensäure und Kohlenstoff. Diese Zers. veranlaſst die Explosion. Man würde nicht verstehen können, wie eine bei 30° durch direkte Synthese, d. h. unter Wärmeentwickelung gebildete Verb. ihre Komponenten Ni u. CO im ursprünglichen Zustande einige Grade höher durch eine exothermische Zers. regenerieren könnte. Dagegen entwickelt die Zers. des CO in CO_2 und C: $2CO = CO_2 + C + 38{,}8$ Cal., was für die 4CO, welche in die Zus. des Nickelcarbonyls eingehen, + 77,6 Cal. ausmacht. Es genügt, daſs die bei der direkten Verb. von Ni mit CO entwickelte Wärme geringer ist, um die Verbindung explodieren zu lassen auf Kosten einer inneren Verbrennung. Die Reaktion der Explosion ist daher:

$$NiC_4O_4 = 2CO_2 + 2C + Ni.$$

Würde die Erscheinung durch den Stoſs eines anderen energischen Explosionsmittels, z. B. des Knallquecksilbers, hervorgerufen, so wäre die vorstehende Rk. unzweifelhaft die einzige. Aber bei langsamerem Verlaufe kann eine gröſsere oder geringere Menge des Nickelcarbonyls gleichzeitig auf Kosten der bei der Umwandelung eines anderen Teiles entwickelten Wärme in CO u. Ni zers. werden.

Die Rkk. des Nickelcarbonyls werden von dem Ni bestimmt, welches sich zu oxydieren, sulfurieren etc. strebt. Vollziehen sich diese Rkk. langsam bei gewöhnlicher Temperatur, so erhält man komplexe Verbb., die mit den Derivaten metallorganischer Verbb. sich vergleichen lassen. In allen Fällen scheidet sich ein Teil des C als CO u. in manchen Fällen als CO_2 ab, was anzudeuten scheint, daſs das wirkliche Radikal nicht das Nickelcarbonyl, sondern ein weniger kondensiertes Derivat des Kohlenoxyds ist. Das Nickelcarbonyl löst sich weder in W., noch verd. Lsgg. von Säuren oder Alkalien, noch in einer sauren Lösung von Kupferchlorür. Seine eigentlichen Lösungsmittel sind KW-stoffe, namentlich Terpentinöl.

Das Nickelcarbonyl, mit O oder Luft gemischt, brennt oder detoniert in Berührung mit einem glühenden Körper, kann aber auch detonieren, wenn man es z. B. über Quecksilber lebhaft schüttelt. Längere Zeit bei Gegenwart von W. auf bewahrt, oxydiert sich ein solches Gemenge langsam, wobei verschieden gefärbte

Ndd. entstehen. In Berührung mit konz. Schwefelsäure detoniert trockenes Nickelcarbonyl mit Flamme nach einigen Augenblicken. Bringt man mit demselben Reagens Stickstoff, der mit Carbonyldämpfen beladen ist, in Berührung, so vollzieht sich die Zers. langsam in einigen Stunden, und das Carbonyl wird durch sein vierfaches Gasvolum ersetzt, während das Ni sich in der teilweise reduzierten Schwefelsäure auflöst. Kali ist ohne Einw. Auch Ammoniak wirkt nicht sofort ein, setzt man aber zu dem Gemenge von Ammoniakgas und Carbonyl etwas Sauerstoff, so entwickeln sich Dämpfe, und es scheidet sich ein weifslicher Nd. ab, welcher durch Wärme unter Schwärzung zersetzt wird. Die merkwürdigste Wirkung hat Stickstoffdioxyd. Mischt man dasselbe mit dem im Stickstoff verdampften Carbonyl, oder leitet man dasselbe in das flüssige Carbonyl, so entstehen blaue Dämpfe, welche das ganze Gefäfs erfüllen, u. es bildet sich bei genügendem Zusatz des Dioxyds ein Gemenge, welches überschüssiges Dioxyd, Kohlenoxyd und eine gasförmige Nickelverb. enthält. Letztere ist von der ursprünglichen verschieden, da sie bei Ggw. des überschüssigen Stickstoffdioxyds bestehen kann. Läfst man nun wenige Blasen Sauerstoff zutreten, so tritt ein Nd. von Nickel in Form einer neuen blauen Verb. ein. (Cr. **112.** 1343—48. [15/6.*].) Sachsse.

W. Kwasnik, *Beiträge zur Kenntnis der Einwirkung von Ammoniak auf Chlorzink.* Rud. Schindler, Rob. Kane, Ritthausen, Marignac, G. Davis, E. Priwoznik u. E. Diwers untersuchten die Einw. von NH_3 auf $ZnCl_2$ in wss. Lsg., u. Persoz behandelte h., trockenes $ZnCl_2$ mit NH_3, Vf. dagegen studierte diese Rkk. in absoluter, alkoh. Lsg. Beim Einleiten von NH_3 in die konz. alkoh. $ZnCl_2$-Lsg. bis zur Sättigung entsteht ein spezifisch leichter, rein weifser, geruchloser, mikrokrystallinischer Nd. von *Chlorzinkammoniak*, $ZnCl_2.2NH_3$, der Konstitution $Zn(H_3NCl)_2$, das von Kane u. a. auch aus wss. Lsg. dargestellt wurde durch Trocknen von $ZnCl_2.4NH_3 + H_2O$ bei 150°. An der Luft ist die Verb. beständig. — Bei der Dest. spaltet die Verb. 1 NH_3 ab, u. in der Vorlage sammelt sich eine ungefärbte glasige, etwas hygroskopische M. der Zus. $ZnCl_2NH_3$ u. der Konstitution $Zn\begin{cases}Cl\\H_3NCl\end{cases}$. In trockener Luft ist die Verb. beständig. Kane erhielt die Verb. beim Glühen von $ZnCl_2.2NH_3$ als gelbliche, gummiartige M., analysierte dieselbe jedoch nicht. — Vf. ist bemüht, eine dem Chlorzinkammon entsprechende Cd-Verb. auf analogem Wege darzustellen. (Ar. **229.** 310—16. [26/5.] Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.) Hefelmann.

Raoult Varet, *Einwirkung von Ammoniak auf Quecksilberhalogenverbindungen.* I. Läfst man eine Lsg. des Quecksilberkadmiumjodocyanids, HgCy.CdCy.HgJ.8HO, tropfenweise in Ammoniak fallen, so entsteht ein weifser Nd., der sich anfangs l., später bleibend wird u. aus einem Gemenge von ammoniakalischem Jodkadmium mit der Verb. $HgCy.CdCy.HgJ.2NH_3$ oder dem Isomeren $Hg_2Cy_2.CdJ.2NH_3$ besteht. II. Das Quecksilberkaliumjodcyanid l. sich reichlich in wss. Ammoniak, das auf 40° erhitzt ist, scheidet sich aber beim Erkalten unverändert u. ohne Ammoniak gebunden zu haben wieder ab. III. Um Ammoniak an Cyanquecksilber zu binden, erhitzt man letzteres in gepulvertem u. nicht getrocknetem Zustande in einer Glasröhre u. leitet trockenes NH_3 darüber, bis das Cyanquecksilber trocken ist. Nachdem dies geschehen, läfst man erkalten u. setzt das Überleiten von Ammoniak noch 30 Stdn. lang fort. Man erhält ein weifses, amorphes Pulver von der Formel $HgCy.NH_3$, sehr veränderlich an der Luft, indem es NH_3 verliert u. W. absorbiert, welches wieder entweicht, wenn man selbst in der Kälte NH_3 darüber leitet. IV. Unter ähnlichen Bedingungen wie das Cyanquecksilber fixiert auch das Quecksilberbariumchlorocyanid Ammoniak u. bildet $Hg_2Cy_2.BaCl.2NH_3$, sehr veränderlich an der Luft, wl. in Ammoniak, zersetzbar durch W. (Cr. **112.** 1312—14. [8/6.*].) Sachsse.

A. Joly, *Untersuchungen über das Osmium. Osmiamsäure u. Osmiamate.* Vf. hat die Arbeiten von FRITZSCHE u. STRUVE über die Osmiamsäure wieder aufgenommen in der Hoffnung, Analogien zwischen dieser Säure u. den Nitrosoverbb. des Ru (**91.** I. 255) aufzufinden. — *K-Osmiamat* stellt man durch Auflösen von 100 Tln. OsO_4 in 150 Tln. KOH-Lsg. (2 : 1) bei 40° u. Zusatz von 40 ccm NH_3 dar. Die Fl. entfärbt sich u. setzt einen gelben, kryst. Nd. von K-Osmiamat ab, der, mit Eiswasser gewaschen u. aus sd. W. umkrystallisiert, schöne, quadratische Oktaeder (a'a' = 117° nach DUFET) darstellt. Bei der Darst. findet keine Gasentwickelung statt, u. K-Osmiamat ist das einzige Reaktionsprod.:

$$OsO_4 + KOH + NH_3 = OsO_3NK + 2H_2O.$$

FRITZSCHE u. STRUVE erteilten dem Salze die Formel $Os_2O_5N_2K_2$ (Os = 199,4 BERZELIUS), deren Unhaltbarkeit schon GERHARDT dargethan hatte. Unter Annahme des SEUBERT'schen Atomgewichtes für Os = 190 berechnen sich für die alte u. die neue Formel des Salzes folgende Zahlen:

Alte Formel		Neue Formel		Gefunden FR. u. STR.	Gefunden JOLY
Os_2	66,14	Os_2	65,29	67,90	
O_2	11,31	O_5	13,75	—	
N_2	4,95	N_2	4,81	4,82	4,82—4,84
K_2O	16,60	K_2O	16,15	16,14	16,21
	100,00		100,00.		

Erhitzt man K-Osmiamat im Vakuum über 200°, so zersetzt es sich lebhaft unter N-Entw. Im Hg- oder besser noch im S-Dampfe werden 96,3% des Gesamt-N eliminiert. Beim Erhitzen auf 350° hinterbleibt schwarzes, kryst. K_2OsO_4 von FREMY, das beim Sd. mit HCl kryst. OsO_2 hinterläßt; beim Erhitzen auf 440° ist der Rückstand indigblau u. kryst. u. hat die Zus. $KOsO_3$. Die Zers. des $KNOsO_3$ durch Hitze scheint, wie folgt, vor sich zu gehen:

I. $2(OsO_3NK) = 2N + OsO_4K_2 + OsO_2$ oder II. $OsO_3NK = N + OsO_3K$.

Dem Salze OsO_3K entspricht die Säure OsO_3H u. das Anhydrid Os_2O_5, dessen Analogon das intermediäre Oxyd des Ru, das Ru_2O_5 vom Vf. u. DEBRAY (Cr. **106.** 328) ist. Die Säure OsO_3H kann man als O = OsNO—OH, d. h. als das erste Anhydrid der hypothetischen Säure $OsNO(OH)_3$ auffassen, welche der vom Vf. kürzlich erhaltenen Nitroso-Ru-Verb., $RuNO(OH)_3$, entsprechen würde. (Cr. **112.** 1442 bis 1444. [22/6*.].) HEFELMANN.

Gärungschemie und Bakteriologie.

L. Perdrix, *Über einen Stärke vergärenden und Amylalkohol erzeugenden anaëroben Wassermikroben.* Vf. gewann den Bacillus, *B. amylozymicus* genannt, aus Pariser Leitungswasser. Ein Tropfen davon wurde auf sterile Kartoffelscheiben aufgestrichen u. alsdann in der Luftleere stehen gelassen. Nach ca. 8—10 Tagen wurden einige Tropfen der entstandenen Kultur mittels sterilen Glasstabes entnommen und 10 Min. bei 78—80° gehalten. Die erhitzte Fl. wurde aufs neue auf Kartoffeln ausgesäet, u. durch geeignete Trennung der Kolonien u. durch aufeinanderfolgende Zucht auf Kartoffeln u. in Gelatine erhielt Vf. eine Reinzucht. Der B. amylozymicus ist beweglich u. zu beiden Enden abgerundet, 2—3 μ lang u. 0,5 μ breit. Er vereinigt sich zu Paaren oder Ketten, deren Beweglichkeit je nach der Länge abnimmt. Bei Ggw. von O hört die Beweglichkeit sofort auf, wie beim Vibrio butyricus Pasteur.

Das Stäbchen färbt sich leicht; die Sporen werden schliefslich durch Resorption des umgebenden Filamentes frei. Der Bacillus wächst nur unter Ausschlufs der Luft, leicht dagegen im Vakuum, in H, N oder CO_2; die günstigste Wachstumtemperatur ist 35°, bei 20—25° gedeiht er noch ganz gut, bei 16—17° setzt die Gärung erst nach vier Tagen ein, die nach 14 Tagen beendet ist. Die oberste Temperaturgrenze ist 42—43°. — Er entwickelt sich in allen gebräuchlichen Nährlsgg., vergärt die Zuckerarten, wirkt energisch auf stärkehaltige Materialien ein, äufsert aber keine Einw. auf Cellulose u. Ca-Laktat u. unterscheidet sich hierdurch wesentlich vom Vibrio butyricus Pasteur u. Amylobacter von Tieghem. — Der Bacillus erzeugt Säure u. stellt bei 0,10—0,12 g Säure (als SO_3 ber.) in 100 ccm seine Lebensthätigkeit ein; bei Zusatz von $CaCO_3$ ist die Gärung eine vollkommene. 0,055 g SO_3 oder 0,08—0,11 g Alkalien in 100 ccm heben die Entw. auf. — Glykose wird nach dem Vf. im Sinne der Gleichung:

$$46C_6H_{12}O_6 + 18H_2O = 224H + 94CO_2 + 15C_2H_4O_2 + 38C_4H_8O_2$$

vergoren in den ersten drei Tagen, vom 3.—9. Tage, analog der Buttersäuregärung:

$$C_6H_{12}O_6 = 4H + 2CO_2 + C_4H_8O_2.$$

Bei Saccharose dauert die gleichzeitige Bildung von Essigsäure neben Buttersäure 5 Tage; ähnlich verlief die Gärung auch bei Laktose. Es bildete sich zunächst um so mehr $C_2H_4O_2$, je mehr O zugegen war, beobachtet wurde jedoch weiterhin, dafs zur Zeit der $C_4H_8O_2$-Gärung alle Zellen Sporen hatten. Die Stoffwechselprodd. der Bakterien scheinen daher von deren Lebensstadium abhängig zu sein. — Bei der Vergärung von Stärke gewann Vf. ein Destillat, das auf 3 Tle. A. 1 Tl. Amylalkohol enthielt, auf 100 g Kartoffeln 2,3—2,5 ccm Alkohole. Der aus Stärke gebildete Zucker steht der Glykose sehr nahe, besitzt nur ein geringeres Drehungsvermögen u. liefert ein um 10° niedriger schm. Phenylglykosazon. Von Stärke wurden durch den Bacillus 94% in Zucker, CO_2, A., Amylalkohol, Essigsäure u. Buttersäure umgesetzt, die übrigen 6% finden sich als Dextrin wieder. — Verss. über die Vergärung des gebildeten Zuckers lehrten, dafs dieselbe sowohl nach Abtötung des Bacillus durch Bierhefe innerhalb 8—10 Tagen vollkommen erfolgt, als auch durch Zusammenwirken von Hefe u. Bacillus, also durch Symbiose zweier Mikroben. Der aus Stärke direkt erhaltene A. enthielt stets Amylalkohol. Bei weiteren Unterss. stellte es sich heraus, dafs man bei Vergärung des entstandenen Zuckers oder einer sterilisierten Maische mit Reinhefe stets fuselfreien A. erhielt, dafs also das Vorkommen von Fuselöl in den Industriealkoholen nur durch die Ggw. von Bakterien verursacht wird, die sich gleichzeitig mit der Hefe entwickeln. Da der aus dem W. stammende Bac. amylozymicus 10 Tage bei 50—55° aushält u. lebensfähig bleibt, so ist es erklärlich, dafs derselbe in der unzers. Stärke unter dem Schutze der CO_2-Entw. ein günstiges Medium bildet. (AJP. 1891. Nr. 5; WBr. 8. 720—22.) Hefelmann.

Sclavo u. **Gessio**, *Neue Gärung der Stärke.* Stärkekleister, der 4 Monate in einem Schranke gestanden hatte und in Fäulnis übergegangen war, nahm zunächst einen angenehmen Fruchtgeruch nach Buttersäureäther u. dann nach Valeriansäure an. Wurde mit diesem Stärkekleister anderer versetzt, so zeigten sich dieselben Erscheinungen. Als Ursache gelang es, einen Bacillus rein zu züchten, der den Namen B. suaveolens erhielt. Derselbe hat keine pathogene Eigenschaften, entwickelt sich auf allen gewöhnlichen Nährböden bei normaler Temperatur (18—20°) und zeigt ein charakteristisches Aussehen in Plattenkulturen, wo seine Kulturen an die von Proteus vulgaris u. mirabilis erinnern, doch verflüssigt er die Gelatine nicht. Er entwickelt Endsporen, die sich in wss. Lsgg. von Anilinfarben schwach färben und sehr widerstandsfähig gegen chemische u. physikalische Einw. sind, da sie eingetrocknet noch nach 6 oder 7 Monaten wieder keimen. Um Sporen zu treiben, hat der Bacillus

Luft u. eine Temperatur von 22—29° nötig, sowie einen Nährboden von möglichst neutraler Rk., denn er erzeugt Säure, die, sich anhäufend, seine Entwickelung hemmt. Die Grenze des Säuregehaltes entspricht einem Gehalte von 0,0676°/₀ Kali. Zur Ernährung des Bacillus sind Spuren von N unbedingt nötig. In Milch, Fleischbrühe, Heuaufgufs, wss. Aufgüssen von Stroh und Zuckerrüben erzeugt er den nämlichen Wohlgeruch. Zusatz von Kalk und eine Temperatur von 23—27° sind erforderlich. Die Stärke verwandelt der Bacillus allmählich in Dextrin u. Glykose, dabei entstehen A., Aldehyd, Ameisen-, Essig- u. Buttersäure, aufserdem aber, was für diesen Bacillus charakteristisch ist, wohlriechende Ätherarten. Der Bacillus bewirkt eine langsam fortschreitende Oxydation der Stärke. (Bied. **20.** 419. Juni.) Sachsse.

F. Schaffer, *Über den Einflufs der Mycoderma vini auf die Zusammensetzung des Weines.* Der Kahmpilz, Mycoderma vini, vermag nach Duclaux den Alkohol in CO_2 u. H_2O zu zerlegen u. auch andere in Lsg. befindlichen organ. Substanzen oxydieren, wobei u. a. Aldehyd entsteht. Dagegen findet eine Essigbildung durch den reinen Kahmpilz nicht statt. Vf. hat zwei reine Weine mit einer Reinkultur des Kahmpilzes infiziert u. den Wein nach Entwickelung einer reichlichen Kahmhaut analysiert. Hierbei fand er, dafs der Alkoholgehalt während einer 83täg. Versuchsdauer um 1,1, bez. 1,6 Vol.-°/₀ abgenommen hatte. Beim Extraktgehalte betrug die Verminderung 1,73 bis 3,2 g per Liter und bei der Gesamtsäure 1,2 g per Liter. Die flüchtigen Säuren erlitten eigentlich keine Abnahme; ebensowenig konnte eine solche am Weinsteingehalt beobachtet werden. Zucker war in beiden Fällen nur in Spuren vorhanden. Bei einer noch längeren Einw. der Mycoderma vini würden die Weine bald völlig verdorben u. ungeniefsbar geworden sein. (SchwW. **29.** 237—39. 19/6.) Proskauer.

Giulio Tolomei, *Einwirkung des Lichtes auf die Essiggärung.* Von Giunti ist neuerdings (**90.** II. 65) eine Arbeit erschienen, in welcher verschiedene, durch die Beobachtung gefundene Sätze über die Unterdrückung der Essiggärung durch das Licht aufgestellt wurden. Vf. fügt den Resultaten Giunti's noch hinzu, dafs die Verhinderung der Entwickelung von Mykoderma aceti durch das Licht nur auf die chemischen Strahlen zurückzuführen ist. Die Ausscheidung derselben aus dem bestrahlenden Lichte wirkt fast ebenso wie die Dunkelheit, d. h. begünstigend auf die Essiggärung. (Staz. **20.** 380—87. April.) Sachsse.

Karl Schröder, *Über die desinfizierende und fäulniswidrige Wirkung des Torfmulls.* Vf. beweist durch seine Versuche, dafs Torfmull, faulenden Substanzen, Senkgrubeninhalt u. Fäkalien zugesetzt, wohl die Fäulnis zu modifizieren, aber nicht zu unterdrücken vermag. Die Zers. verläuft unter Torfmullzusatz so, dafs es zur Erzeugung belästigender Fäulnisgase nicht kommt. Die Zerlegungen durch die Bakterien und Schimmelpilze dauern aber fort. Eine wirkliche Konservierung, wie sie Moorleichen zeigen, kann nur unter bestimmten günstigen Bedingungen eintreten. — Beim Vermischen von Torfmull mit Leitungswasser findet dieselbe Erscheinung statt, wie beim Stehen des W. ohne Torfmull. In den ersten Tagen Vermehrung der Mikroorganismen, alsdann langsame Abnahme derselben. Im ersteren Falle ist sogar die Vermehrung weit gröfser, als im letzteren, u. die Zahl der Bakterien sinkt langsamer zu geringeren Werten herab. Von einer antiseptischen Wirkung des Torfmulls auf Wasserbakterien kann also nicht die Rede sein. Schüttelt man W. mit Torfmull, so vermindert sich die Anzahl der Mikroorganismen ungefähr um die Hälfte. Es beruht dies auf einem mechanischen Mitreifsen der Keime. Wss. Torfmullextrakt wirkt wachstumshemmend auf den Cholera-, Typhusbacillus u. Staphylococcus pyogenes aureus; die Acidität des Extraktes entsprach pro 100 ccm 0,007 mg SO_3. Bouillonkulturen der genannten Bakterien, mit sterilisiertem Torfmull vermischt, zeigten für Cholera eine stärkere Wachstumshemmung als für Typhus; am wenigsten

wurde der Staphylokokkus beeinflußt. Wird Kot u. Harn mit Torfmull vermengt u. steril gemacht u. dann mit Cholera- oder Typhusbouillon oder den Eiterkokken infiziert, so gehen die ersteren am schnellsten zu Grunde, die letzteren beiden ließsen sich noch am 13. Tage nachweisen. (Diss. Marburg 1891. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

L. Macchiali, *Der Erreger der Schlafsucht an den Seidenwürmern.* Diese Krankheit wird durch dieselben Mikroorganismen erregt, die sich bei künstlicher Gärung der Maulbeerblätter entwickeln. Diese besitzen geringere Virulenz als diejenigen, die dem After der Seidenwürmer entstammen. Je nach dem Entwickelungszustande, in dem sich der Seidenwurm befindet, widersteht er mit größserer oder geringerer Kraft einer Infektion, am wenigsten kurze Zeit vor der Verpuppung, wenn der Verdauungskanal am stärksten mit der Nahrung gefüllt ist. Die schwärzlichen Flecken der Maulbeerblätter enthalten nur Streptokokken. Bei Gärung der Blätter entwickeln sich mehrere Arten Mikroorganismen. Um festzustellen, welche derselben die Schlafsucht wirklich erregen, suchte Vf. die Mikroorganismen, die im erkrankten Seidenwurme sind, rein zu züchten. Es findet sich außser Streptococcus bombycis auch der von PASTEUR zuerst als Vibrion beschriebene Bacillus bombycis. Str. bombycis stellt fast kugelförmige Zellen dar, die sich einzeln, aber auch aneinander gereiht finden. Sie sind aerob, entwickeln sich von 25° an, am günstigsten bei 35—38° leicht auf Kartoffeln in graulichen Kolonien, die mit der Zeit metallisch glänzen. Auf Platten von Peptongelatine wachsen die gelblichweißsen Kolonien in Form von Cirruswolken sehr schnell. Die Gelatine wird verflüssigt; B. bombycis findet sich sehr zahlreich in den erkrankten Seidenwürmern, doch auch in den Puppen und Schmetterlingen. Der Bacillus ist sehr klein und beweglich. Die günstigste Entwickelungstemperatur ist 30—32°. Er entwickelt elliptische Sporen, die sich lebhaft bewegen u. in jeder Beziehung sehr widerstandsfähig sind. Auf Kartoffeln kommen bei 35° gelbe Kolonien als erhabene Punkte zum Vorschein, die bald ineinander fließsen u., falls sie bei niederer Temperatur sich einzeln halten, nach längerer Zeit metallisch glänzen. Gelatine auf Platten wird von den Kolonien, die erhabene Ränder zeigen, verflüssigt. (BIED. **20.** 395—96. Juli.) SACHSSE.

W. Beyerinck, *Die photogene u. plastische Nahrung der leuchtenden Bakterien.* Das Wachstum und die Lichtemission bei Photobacterium phosphorescens und Ph. Pflügeri fordern beide die gleichzeitige Gegenwart eines peptonartigen Körpers, dem der notwendige N entnommen werden kann, u. eines zweiten, N-haltigen oder N-freien Körpers als Kohlenstoffquelle. Das Pepton allein genügt weder zum Wachstume, noch zur Lichtemission. Die Amide u. Ammoniaksalze der organischen Säuren verhalten sich ebenso, mit dem Pepton zusammen können sie dagegen zur photogenen und plastischen Nahrung werden. Dunkelheit und Wachstum bewirken: Pepton, Asparagin, Glycerin, Ammoniummalat, sämtlich allein genommen u. Asparagin mit Glycerin. Licht u. Wachstum bewirken: Pepton mit Asparagin oder mit Glycerin, oder mit Ammoniummalat, oder Pepton mit Asparagin u. Glycerin. Für die allgemeinen Ernährungsbedingungen von Ph. Fischeri gelten dieselben Bemerkungen. Diese Art aber besitzt im Gegensatz zu den beiden vorigen die Eigenschaft, die Gelatine zu verflüssigen, u. erzeugt daher Peptone. Die Wirkung ist langsam, kann aber doch in Ggw. einer C-Verb. (Glycerin) die Quelle einer sehr anhaltenden Lichtemission werden. Von den bisher genannten Arten ganz abweichend, verhalten sich Ph. luminosum und indicum. Zu ihrer vollständigen Ernährung erfordern sie nur Pepton oder Eiweißsstoffe, welche sie durch ihre energischen proteolytischen Enzyme peptonisieren. Sie können daher Peptonbakterien genannt werden, während man die anderen als Peptonkohlenstoffbakterien bezeichnen kann. Rohrzucker, Milchzucker etc. beeinträchtigen, dem Pepton hinzugefügt, das Wachstum und die Lichtentwickelung infolge des Entstehens einer Säure. Glycerin scheint ebenso zu wirken. Asparagin

dagegen befördert, in kleiner Menge zugefügt, die Lichtentwickelung, vielleicht infolge seiner Umwandlung in Ammoniakverbb., welche im Inneren gebildete Säuren neutralisieren können. (NRd. 6. 333. 27/6.) SACHSSE.

von Lingelsheim, *Experimentelle Untersuchungen über morphologische, kulturelle und pathogene Eigenschaften verschiedener Streptokokken.* Nach den Beobachtungen des Vfs. giebt es zwei große Gruppen unter den Streptokokken, dieselben sind in stark eiweißhaltigen Nährböden (Eiter, Serum) nicht von einander zu unterscheiden, dagegen bieten sie konstante Unterschiede bei Kultivierung in Bouillon. Die ausschlaggebenden Kriterien sind hier makroskopisch: Vorhandensein einer Trübung des Substrates; mkr.: die Kettenlänge. In Agarkulturen sind die beiden Gruppen schwer, leichter in Gelatinekulturen zu unterscheiden, in denen die kurze Ketten bildenden Streptokokken eine geringe Verflüssigung bewirken, welche die langen Ketten stets vermissen lassen. Auf Kartoffeln zeigt nur der kurze Streptokokkus makroskopisch sichtbares Wachstum. In biochemischer Hinsicht ist diese Gruppe zugleich ausgezeichnet durch ihre starken reduzierenden Fähigkeiten gegen gewisse chem. Verbb., z. B. indigsulfosaures Natron. Was das Verhalten der beiden Streptokokkenarten dem Tierkörper gegenüber anlangt, so erwies sich der Streptococcus brevis gegen die üblichen Versuchstiere als nicht pathogen. Anders verhielt sich der Streptococcus longus; die unter dieser Gattung zusammengefaßten Mikroben waren virulent, und zwar ziemlich gleich virulent für eine bestimmte Tiergattung (Kaninchen). Jedoch zeigte das Experiment an einer anderen Tiergattung (Mäuse), daß auch zwischen diesen Streptokokken noch Unterschiede bestehen müssen. Diejenigen Streptokokken, welche durch ihre hohe Pathogenität gegenüber Mäusen auffallen, sind auch solche, welche sich durch ihr eigentümliches Verhalten in Kulturen (Konglomeratbildung in Bouillon) bemerkbar machen. Schließlich zeichnet sich auch unter diesen wieder einer durch besondere Virulenz gegen Mäuse aus, und zwar war dies ein solcher, welcher sich auf Rinderserum nur mangelhaft entwickelte. Vf. berichtet noch über Immunisierungsversuche gegen Streptokokken u. über entwickelungshemmende und desinfizierende Substanzen, unter denen das Jodtrichlorid sich besonders bewährte. Carbolsäure u. Lysol gaben ziemlich gleiche Resultate, weniger wirksam war Kresol und noch weniger Kreolin. Kräftig dagegen desinfizierten Malachitgrün u. Methylviolett. (ZH. **10**. 331—64. 18/6. Berlin. Hyg. Institut.) PROSKAUER.

Physiologische Chemie.

Ernst Opitz, *Über das Fett aus Amanita pantherina und Boletus luridus.* R. BÖHM hatte 1885 durch Extraktion der beiden genannten trockenen Hutpilze mittels Ä. Fette von butterartiger, bei Zimmertemperatur von dickflüssig öliger Konsistenz, dunkelbrauner Farbe und Pilzgeruch gewonnen. In der Kälte schieden sich reichliche Krystalle aus. — 1. *Fett aus dem Pantherschwamm.* Durch Waschen mit W. wurden geringe Mengen Cholin und Mannit entzogen. Zus.: Ölsäure, Palmitinsäure, Glycerin u. Phytosterin. 50% freie Fettsäure. 2. *Fett aus Boletus luridus.* 62% freie Fettsäure. Qualitative Zus. wie bei dem vorigen. — Das Vorhandensein so großer Mengen freier Säure in beiden Fetten möchte Vf. auf eine spontane Spaltung der Cholesterinfette zurückführen. (Ar. **229**. 290—92. [9/5.] Leipzig. Pharmakol. Inst. Univ.) HEFELMANN.

Henri Jumelle, *Entwickelung von Sauerstoff aus Pflanzen bei niederen Temperaturen.* Pflanzen, welche im feuchten Zustande intensiver Kälte widerstehen können, behalten die Fähigkeit, Kohlensäure zu zers. bei diesen Temperaturen bei, auch wenn die Atmung lange schon unterdrückt ist. Koniferen, wie Pinus excelsa u. der Wachholder u. eine Flechte, Evernia Prunastri, haben am Lichte noch CO_2 assimi-

liert in einer Atmosphäre, deren Temperatur auf —35° u. selbst auf —40° erniedrigt war. (Cr. **112**. 1462—65. [22/6.*].) SACHSSE.

Sikko Berend Selhorst, *Über das Keratohyalin und den Fettgehalt der Haut.* Nach einer Darlegung des Vorkommens von Keratohyalin bei Verhornungsprozessen der normalen Oberhaut u. bei pathologischen Prozessen geht Vf. auf die Beobachtungen von LIEBREICH u. a. ein, denen zufolge in den keratinhaltigen Geweben Cholestearinfett vorhanden sein soll, worüber bestimmte Ansichten jedoch noch nicht vorliegen. Vf. giebt die Methode an, nach welcher er in mkr. Schnitten Lanolin u. Cholestearin voneinander zu unterscheiden vermochte. Erwähnenswert ist die Farbenskala, welche bei der Behandlung dieser beiden Substanzen mit Essigsäureanhydrid u. konz. H_2SO_4 auftrat:

Cholestearin gab: zuerst rosa, dann blau, blaugrün u. schliefslich olivengrün.
Lanolin: zuerst gelbrot, dann braun, grasgrün u. schliefslich olivengrün.

Sowohl am Extrakt von menschlicher Haut, wie an Hautschnitten liefs sich die Ggw. von Fett mittels obiger Rk. konstatieren; man kann sicher annehmen, dafs es sich hier um Lanolin handelt, und zwar enthält die Epidermis allein, bezw. hauptsächlich dasselbe. Während das Lanolin von vielen Forschern als ein Produkt des Zellkernes angesehen wird, ist Vf. der Meinung, dafs die Fettbildung in einem gewissen Gegensatze zum Kernzerfall steht; er fafst das Hautfett als ein Prod. des Zellprotoplasmas der Epidermis auf. Da viel Verhornung stets mit wenig Fettbildung u. umgekehrt einhergeht, so schliefst die Keratohyalinbildung die Fettproduktion aus. (Diss. Berlin. 1890. Sneek [Niederlande].) PROSKAUER.

A. Schmidt, *Der flüssige Zustand des Blutes im Organismus.* Der nach erschöpfender Extraktion von Lymphdrüsen-, Milz-, Leber-, farblosen Blutzellen zurückbleibende Zellenrückstand unterdrückt die Fermentwirkung im filtrierten Plasma, wirkt also absolut gerinnungshemmend; ebenso das Wasserextrakt dieses Rückstandes. Der hierbei wirksame Zellenbestandteil ist eine komplizierte nucleïnähnliche Substanz, das *Cytoglobin*. Die durch Cytoglobinzusatz zum Plasma bewirkte Gerinnungshemmung wird durch Hinzufügen der N-haltigen Extraktivstoffe (Harnsäure, Leucin, Tyrosin, Glykokoll, Xanthinkörper u. a.) wieder aufgehoben, ebenso wirkt ein Zellenzusatz. Umgekehrt kann dann die Wirkung jener N-haltigen Extraktivstoffe durch einen genügend grofsen Cytoglobinzusatz wieder aufgehoben u. gerinnungsunfähiges Plasma hergestellt werden. Aus dem Cytoglobin entsteht das Paraglobin (fibrinoplastische Substanz), wahrscheinlich auch das Fibrinogen. Der flüssige Zustand des Blutes ist eine Zellenfunktion, innerhalb des lebenden Körpers überwiegt die gerinnungshemmende Leistung der Zellen aufserhalb die gerinnungsbefördernde. (Cm. 1891. 483. 27/6.) SACHSSE.

W. Demme, *Ein neuer Eiweifs liefernder Bestandteil des Protoplasmas.* Das aus Lymphdrüsen, Milz, Leber u. s. w. durch Auspressen, Zentrifugieren, Erschöpfung des zellenreichen Bodensatzes mit A., Lösen des Rückstandes in W., Wiederausfällen durch absoluten A. gewonnene Cytoglobin ist ll. in W., wird aus der wss. Lsg. durch A. ausgefällt, ohne koaguliert zu werden, der Nd. l. sich in W. wieder vollständig auf. Cytoglobin zers. kräftig Wasserstoffsuperoxyd, die wss. Lsg. wird durch Ansäuern mit Essigsäure oder Mineralsäure in einen in W. unl. Eiweifsstoff, *Präglobulin*, und einen in W. l. Körper zers., desgleichen durch Erhitzen zum Sd. Cytoglobin wird von Magensaft nur wenig, von Pankreassaft so gut wie gar nicht gel., ebenso das daraus abgespaltene Präglobulin. Das Cytoglobin enthält C 52,4, H 6,9, N 16,7, S 3,5, P 4,5%, das Präglobulin C 51,4, H 7,6, N 23,9, S 3,4, P 3,7%, davon fast 0,4% in der Asche. Höchst wahrscheinlich ist das Cytoglobin nucleïnartig. (Cm. 1891. 483. 27/6.) SACHSSE.

F. Hirschfeld, *Zur Frage über die Grundsätze der Ernährung.* Vf. fafst seine

Erörterungen dahin zusammen, daſs, nach experimentellen Ermittelungen, der mäſsig arbeitende Mensch eine Nahrung nötig hat, durch deren Verbrennung pro Kilogramm Körpersubstanz ungefähr 45 Cal. im Organismus gebildet werden. Der Eiweiſsbedarf des Menschen ist ebenso wenig bestimmt, als etwa der Chlor- u. Kalkbedarf. Da Völker bei einer eiweiſsarmen Nahrung, wie Reis, bestehen können, ist die Annahme erlaubt, daſs man bei dem bedeutend höheren Eiweiſsgehalt der bei uns gebräuchlichen Vegetabilien unserem Eiweiſsbedarf genügen werde. Bei kräftig Arbeitenden ist eine, teilweise wenigstens, aus animalen Stoffen bestehende Kostform im allgemeinen wohl ihres geringen Volums und Gewichts wegen vorzuziehen. Unter pathologischen Verhältnissen jedoch, wo es vielleicht erwünscht ist, wenig harnstoffbildende Stoffe einzuführen, wie z. B. bei Nierenerkrankungen, darf ein ganzer oder teilweiser Verzicht auf animale Stoffe durchaus angebracht erscheinen. Durch keinen Versuch ist bisher sichergestellt, daſs bei eiweiſsarmer Nahrung dem Organismus Gefahren drohen. Auch für die Ernährung von Kranken darf als Gesetz nur gelten, daſs der Stoffverbrauch in genügender Weise gedeckt wird. Die Beachtung dieses Punktes erscheint um so wichtiger, als man bei einzelnen Krankheiten, insbesondere der Tuberkulose, von einer den Bedarf sogar übersteigenden Zufuhr von Nährstoffen die günstigsten Einwirkungen auf den Krankheitsverlauf gesehen hat. (Bkl. **28.** 644 bis 48. 29/6. Moabit. Berlin, städt. Krankenhaus.) PROSKAUER.

Otto Peschel, *Untersuchungen über den Eiweiſsbedarf des gesunden Menschen.* Die Versuche des Vfs. zielten vornehmlich darauf hin, das niedrigste Maſs des Eiweiſsbedarfes beim gesunden Menschen festzustellen. Er hielt bei den Unterss. folgende Bedingungen inne: 1. Genaueste N-Bestimmungen, welche nach der KJELDAHL-ARGUTINSKY'schen Methode ausgeführt wurden. 2. Wurde stets die annähernd gleiche Menge W. mit den Speisen eingeführt. 3. Das Maſs der körperlichen Arbeit blieb das gleiche mittlere, durchaus gewohnte. 4. Die Summe der eingeführten Calorien sollte eine reichliche, aber nicht übermäſsige sein; die Kost sollte sich in den Grenzen bewegen, welche ein gesunder kräftiger junger Mann (von $23^1/_2$ Jahren und 79 kg schwer) mit tüchtigem Appetit lange Zeit hintereinander mit Behagen zu sich zu nehmen im stande ist. 5. Alkohol, an welchem die Versuchsperson in mäſsigen Mengen gewöhnt war, sollte aus letzterem Grunde nicht ganz entbehrt werden, doch wurde das sonst gewohnte Bier durch eine Flasche Rotwein ersetzt. 6. Der Harn wurde täglich untersucht. Die Unters. des Kotes wurde in zwei Portionen vorgenommen, von denen die erste eine dreitägige, die zweite eine fünftägige Periode umfaſste. Als Resultat ergab es sich, daſs man einen sehr kräftigen muskelstarken Körper dazu bringen kann, nach wenigen Tagen, wenn auch vorübergehend, mit einer Eiweiſsmenge auszukommen, welche ungefähr einem Drittel der von VOIT auf 118 g bestimmten Normaleiweiſskost entspricht. (Diss. Berlin. 1890. Klinik d. Prof. GERHARDT.) PROSKAUER.

L. Graffenberger, *Zusammensetzung der Kaninchenknochen im hohen Alter.* Vf. hat die Skelette zweier Kaninchen untersucht, welche das relativ hohe Alter von $6^1/_2$ und $7^1/_2$ Jahren besaſsen. Hiernach sinkt im hohen Alter der Wassergehalt, welcher in ausgewachsenen Knochen des Kaninchens 20—24% beträgt, bis auf 14 bis 17% herab, und das gleiche ist auch bezüglich des Fettes der Fall. In dem Verhältnis der organischen zu anorganischen Stoffen findet eine wesentliche Änderung im hohen Alter nicht statt. Dagegen enthalten die Knochen von Kaninchen im höheren Alter mehr kohlensauren, aber weniger phosphorsauren Kalk als die von ausgewachsenen Tieren im Alter von 2—4 Jahren. (LVSt. **39.** 115—26. Breslau, tierchem. Inst.) SACHSSE.

Anton Scheibe, *Ursprung der Citronensäure als Bestandteil der Milch.* Nach der Auffindung der Citronensäure in der Kuhmilch konnte man sich über deren Ur-

sprung zwei Vorstellungen bilden. Einmal konnte die Citronensäure in dem vegetabilischen Futter, Heu, Rüben etc. enthalten sein, u. aus diesem in die Milch gelangen, oder sie konnte ein Zerfallprod. der Cellulose sein. Unterstützt wurde diese Auffassung namentlich auch dadurch, daſs es nicht gelungen war, Citronensäure auch in der Frauenmilch nachzuweisen, während dieselbe andererseits dadurch etwas erschwert wird, daſs bekanntlich die mit der Nahrung aufgenommene Citronensäure rasch im Körper verbrennt u. als Alkalicarbonat ausgeschieden wird. Zur weiteren Klärung der Sache war es zunächst nötig, ein besseres Verfahren zur Abscheidung u. Bestimmung der Citronensäure für den vorliegenden Zweck zu finden. Als ein vollkommen geeignetes Fällungsmittel bewährte sich Ammoniak, angewandt auf eine alkoh. Lsg. der Citronensäure, wobei natürlich auch die vorhandene Schwefelsäure u. Phosphorsäure mit ausgefällt wird. Die Citronensäure läſst sich in einem solchen Gemenge zweckmäſsig durch eine der bekannten Oxydationsmethoden bestimmen, wozu man am besten Dichromat mit Schwefelsäure in verd. Lösung mit Titrieren der unverbrauchten Chromatmenge anwendet. Wegen der Ausführung der Methode in dem speziellen Falle der Milchanalyse muſs auf das Original verwiesen werden.

Von Wichtigkeit für die Frage nach der Herkunft der Citronensäure in der Milch ist es, daſs Vf. dieselbe auch in der Frauenmilch nachweisen und quantitativ bestimmen konnte. Es wurde 0,57—0,54 g Citronensäure pro Liter Milch erhalten, also etwa der dritte Teil der nach Vfs. Bestimmungen in der Kuhmilch enthaltenen Citronensäure (1,7—2 g pro Liter). Der Frauenmilch kommt also nicht jene Ausnahmestellung zu, welche sie nach dem negativen Befunde Henkel's in dieser Beziehung einzunehmen schien. Weiter teilt Vf. Fütterungsversuche mit Ziegen mit, denen ein sehr wechselndes Futter unter anderm auch mit Beigabe von Citronensäure gegeben wurde, um danach den Einfluſs der Fütterung auf die Citronensäureausscheidung in der Milch bemessen zu können. Der Citronensäuregehalt der Ziegenmilch ist von dem der Kuhmilch nicht wesentlich verschieden und beträgt bei dem gewöhnlichen Futter der Ziege 1—1,5 g pro Liter. Der Gehalt der Milch ist auch bei einem u. demselben Futter ziemlichen Schwankungen unterworfen. Auf gleichen Trockensubstanzgehalt bezogen, treten diese Schwankungen stärker zu Tage, in Prozenten der Trockensubstanz schwankt diese Menge um das Doppelte. Daſs die Citronensäure der Milch nicht aus der Citronensäure oder anderen organischen Säuren abstammt, welche im Futter allenfalls enthalten sind, folgt zunächst aus der schon erwähnten Thatsache des Vorkommens in der Frauenmilch, dann aber auch daraus, daſs steigende Gaben von Citronensäure, welche bis zu dem 40fachen der in der Milch ausgeschiedenen Menge gingen, bei Heufütterung keine Zunahme der gewöhnlich vorhandenen Menge bewirkten. Auch bei ausschlieſslicher Fütterung mit Brot, Weizen- oder Erbsenmehl, welche sicher frei von Citronensäure sind, enthält die Milch normale Mengen dieser Säure, endlich zeigt auch die im Hungerzustande oder wenigstens bei sehr beschränkter Nahrung erzeugte Milch keinen verminderten Citronensäuregehalt. Die Citronensäure der Milch stammt aber auch nicht aus der im Darme des Pflanzenfressers durch einen Gärungsvorgang gelösten Cellulose. Dies ergiebt sich ebenfalls aus dem Gehalte der Frauenmilch an dieser Säure, aus dem normalen Gehalte der Ziegenmilch bei Fütterung mit Brot, Weizen- oder Erbsenmehle und aus der gleichen Beschaffenheit der im Hungerzustande produzierten Milch.

Man hat es also allem Anscheine nach in der Citronensäure mit einem spezifischen Milchbestandteile zu thun, welcher ebenso wie das Caseïn, die Glyceride der flüchtigen Fettsäuren etc. ein Prod. der Milchdrüse ist. (LVSt. **39**. 153—70. München, Lab. der Central-Vers. Stat.) Sachsse.

Theodor Henkel, *Citronensäure als normaler Bestandteil der Kuhmilch*. Durch Elementaranalyse u. genaue Unters. der Rkk. bestätigt Vf. zunächst seine früheren

Angaben (**88.** 1561) über das Vorkommen der Citronensäure in der Milch. Im Hinblick darauf, daſs diese Säure bisher nur in Pflanzen, noch nie aber im tierischen Körper oder in Sekreten desselben gefunden wurde, u. daſs dieselbe im Blute rasch verbrannt wird, ist diese Thatsache so eigentümlich, daſs der Identitätsbeweis nicht genügt, um die Citronensäure als normalen Bestandteil der Milch zu charakterisieren. Es ist vielmehr noch die Frage zu erörtern, ob die Citronensäure überhaupt ursprünglich in der Milch enthalten ist, oder ob sie nicht etwa erst durch die angewandten Operationen aus anderen Milchbestandteilen gebildet wurde. Eine solche Möglichkeit ist nicht von der Hand zu weisen, wenn man berücksichtigt, daſs die Gerinnung des Caseïns durch Lab nicht in einem einfachen Unlöslichwerden, sondern in einer tiefergehenden chemischen Umwandlung dieses Eiweiſskörpers beruht, bei welcher auch einfacher zusammengesetzte Spaltungsprodd. auftreten können, u. daſs bei längerem Erhitzen des Serums Zersetzungsprodd. des sich hierbei leicht bräunenden Milchzuckers auftreten können, wozu die Anwesenheit des hinzukommenden essigsauren Kalkes auch einiges beitragen kann. Das Resultat der in dieser Beziehung angestellten Versuche, sowie die Unters. zahlreicher Milchproben, welche unter verschiedenen Produktionsbedingungen gewonnen wurden, endlich umfangreiche Beobachtungen über die Ausscheidung des citronensauren Kalkes in Milchkonserven lassen es indes als sicher gestellt erscheinen, daſs die in der Milch gefundene Citronensäure nicht ein zufälliger, nur ab und zu vorkommender, sondern ein regelmäſsig vorhandener u. normaler Bestandteil der Kuhmilch ist. (LVSt. **39.** 143—51. München. Lab. d. landw. Central-Vers.-Stat.) SACHSSE.

E. Salkowski, *Das Peptotoxin Brieger's.* Vor einigen Jahren hat BRIEGER mitgeteilt, daſs nach seinen Unterss. bei der Pepsinverdauung des Fibrins regelmäſsig eine in W. sll. giftige Base, das Peptotoxin, entstehe. Nach der Auffindung dieses Peptotoxins lag der Gedanke nahe, daſs auch die Albumosen und Peptone nicht als solche giftig wirken, sondern nur insofern sie mit Peptotoxin verunreinigt sind. Indes ist diese Folgerung nicht ganz zwingend, da es immerhin denkbar scheint, daſs beide Ursachen zusammen wirken, daſs also das aus der Pepsinverdauung resultierende Albumosenpeptongemisch einerseits wegen seines Gehaltes an Peptotoxin giftig wirkt, andererseits zugleich, weil den Albumosen an sich bei direkter Einführung in die Blutbahn eine deletäre Wirkung zukommt. Die Verss., welche Vf. zur Auffindung des Peptotoxins mit Blutfibrin, Eieralbumin, den Eiweiſskörpern des Blutserums u. des Fleisches anstellte, verliefen negativ, mit Ausnahme eines einzigen Vers., der sich auf ungereinigtes Blutfibrin bezog, in welchem wahrscheinlich das Gift bereits präformiert war. Andererseits ist es gelungen, scheinbar positive Resultate zu erhalten bei Verwendung von bereits gefaultem Fibrin, von frischem Fleisch, sowie bei der absichtlich zu lange, bis zur Entwickelung von Mikroorganismen hingezogenen Digestion. Was den positiven Erfolg im letzteren Falle anlangt, so hat man allen Grund, die Bildung von Fäulnisbasen anzunehmen. Für den ersten Fall — faules Fibrin u. frisches Fleisch — hat sich mit Bestimmtheit nachweisen lassen, daſs das Gift in den angewendeten Materialien bereits präformiert war, somit mit dem Verdauungsvorgang als solchen nichts zu thun hat. Vf. kommt somit zu dem Resultate, daſs bei der Pepsinverdauung des Eiweiſses eine in W. und Amylalkohol l., nach den von BRIEGER gemachten Angaben isolierbare giftige Substanz nicht entsteht, oder mit anderen Worten, daſs es ein Peptotoxin im Sinne BRIEGER's nicht giebt.

Durch die Verss. des Vfs. ist nun allerdings nicht positiv die Möglichkeit ausgeschlossen, daſs es nicht vielleicht auf einem anderen Wege gelingen könnte, aus den Verdauungslösungen eine toxisch wirkende Substanz zu isolieren. Es ist naturgemäſs sehr schwer, ja fast unmöglich, eine solche Möglichkeit mit Bestimmtheit auszuschlieſsen, nach dem allgemeinen Verhalten der hier in betracht kommenden

organischen Basen ist diese Möglichkeit aber doch nur minimal zu nennen. Nimmt man hinzu, dafs nach den Versuchen von Kühne und Politzer, sowie nach den neuesten Verss. von Neumeister auch die durch wiederholte Fällungen etc. rein dargestellten Albumosen u. Peptone bei direkter Einführung in die Blutbahn giftig wirken, so wird man sich der Schlufsfolgerung nicht entziehen können, dafs die toxische Wirkung der Albumosen u. Peptone, wenn dieselben in gröfserer Quantität in das Blut gelangen, diesen Körpern selbst angehört und nicht von einer beigemischten Substanz, einem gleichzeitig als Nebenprod. entstehenden Toxin abhängt. Es ist für den Organismus durchaus nicht gleichgültig, ob die Albumosen und Peptone an sich giftig wirken oder infolge eines Gehaltes an einem ll. Gifte. (VAr. **124**. 409—54. Juni.) Sachsse.

Rubner, *Die Quelle der tierischen Wärme.* Die Abhdlg. bildet eine Erwiderung auf eine von Rosenthal unter dem Titel: „Versuche über die Wärmeproduktion der Säugetiere" in der Bkl. mitgeteilte Zusammenfassung jener Arbeiten, welche letzterer in den letzten Jahren veröffentlicht hat. Vf. berichtet über neuere Verss., welche er angestellt hat, aus denen hervorgeht, dafs die fundamentale Frage, inwieweit die Nahrungsstoffe die Quelle der tierischen Wärme seien, dahin entschieden wird, dafs sie die einzige erweisbare Quelle der tierischen Wärme darstellen. Daher bleibt Vf. bei seinem vor Jahren gethanen Ausspruch, dafs die Genauigkeit der von ihm beobachteten Methode, aus den zersetzten Stoffen die Wärme zu berechnen, eine vollkommene u. nur davon abhängig sei, inwieweit man im stande ist, die in einem Organismus zersetzten Nahrungsstoffe zu bestimmen. Die Schlufsfolgerungen, die man auf Grund seiner Methodik gezogen hat, bleiben daher zu Recht bestehen. (Bkl. **28**. 605—9. 22/6. [5/6.] Marburg.) Proskauer.

Ferd. Klug, *Verdauung der Vögel.* Verss., die Vf. mit aus der Schleimhaut des Schlundes der Gänse gemachtem, künstlichem Verdauungssaft durchgeführt hat, ergaben, dafs derselbe absolut keine verdauende Wirkung hat, u. lassen den Schlufs ziehen, dafs die wenigen, zerstreut liegenden Drüsen der Schleimhaut des Schlundes der Gans u. anderer Vögel gar kein Verdauungssekret absondern. Die Drüsen des Vormagens der Gans sezernieren einen Verdauungssaft, der Pepsin, Salzsäure, Lab- u. Leimferment enthält, u. alle diese sind das Sekret ein u. derselben Zellenart. Wenn man überlegt, wie klein das Innere des Vormagens und wie weit das Lumen des Schlundes ist, so folgt, dafs die Magenverdauung vorzüglich in dem letzteren vor sich geht. Dafs sich das Sekret des Vormagens in der That in den Schlund u. den Kropf ergiefst, kann man an nüchternen, mit Pilocarpin vergifteten Tieren direkt beobachten, ebenso wie andere Umstände dafür sprechen. Das Sekret des Pankreas reagiert schwach sauer von freier Salzsäure. Künstlicher Pankreassaft von Gänsen verdaut gut Eiweifs, Leim u. Kohlehydrate, macht Milch nicht gerinnen u. zerlegt Fette nicht in Fettsäure u. Glycerin. Wenn man erwägt, einen wie langen Weg der Darminhalt im Dünndarme durchmacht, so dürfte der Vorteil der Ggw. von freier Säure gegenüber dem freien Alkali hauptsächlich darin liegen, dafs, während dieses die Fäulnis befördert, jene dieselbe hintanhält. Im Magensaft u. Bauchspeichel hat man mit gröfster Wahrscheinlichkeit ein besonderes Leimferment zu unterscheiden. Künstlicher Darmsaft ist vollständig wirkungslos auf Eiweifs, Fette, Kohlehydrate. Vf. beschreibt schliefslich noch eine eigentümliche Veränderung der Schleimhaut des Vormagens u. Dünndarmes während der Verdauung, die bis jetzt der Aufmerksamkeit anderer Forscher entgangen ist. (CPh. **5**. 131—35. 6/6.) Sachsse.

Medizinische Chemie.

Paul Müller, *Über Stickstoffaufnahme und Stickstoffausscheidung bei chronischer Nephritis.* Die Unterss. wurden vom Vf. an einer Patientin angestellt, welche

an einer mit Urämie verbundenen Nephritis litt. Hierbei ergab es sich, daſs N in erheblicher Menge, bis zu 7,5 g pro Tag, zurückgehalten wurde. Diese Retention trat ein, sobald die N-Einnahme über ein gewisses Maſs (9—10 g) stieg, u. wurde auch bei groſsen Harnmengen beobachtet. Es war möglich, durch Herabsetzung der mit der Nahrung eingenommenen N-Mengen eine N-Retention zu verhindern, sobald die Diurese nicht zu geringe Werte erreichte. Die Untersuchungsreihe, welche diese Resultate ergab, wurde angestellt, als die Nephritis die ausgesprochenen Symptome der groſsen weiſsen Niere zeigte. Als sich die Krankheit mehr der Granularatrophie näherte, fand keine N-Retention mehr in so erheblicher Menge statt wie vorher (durchschnittlich 1,5 g an 5 Tagen). Die Gröſse dieser Stickstoffretention ging Hand in Hand mit der Harnmenge, u. selbst bei Aufnahme groſser Mengen N in der Nahrung bis zu 18,8 g trat Retention nicht ein, sobald die Diurese genügend reichlich war. (Diss. Berlin 1891.) PROSKAUER.

A. Fokker, *Einwirkung des Chloroforms auf Protoplasma.* Nach Vf. behindert die Gegenwart von Chlf. die Wirkung gelöster Fermente zwar nicht, stört sie aber doch erheblich. Dies gilt für Trypsinverdauung, Pepsinverdauung u. Wirkung der Diastase auf Stärke. Die Hemmung konnte durch gröſsere Quantitäten Chlf. nicht verstärkt werden, es gelang auch nicht, den Prozeſs der Pepsinverdauung ganz zu unterbrechen, andererseits aber zeigte sich, daſs eine hemmende Wirkung auch dann schon eintritt, wenn weniger Chlf. vorhanden ist, als die Fl. zur Sättigung erfordert. Vf. hat ferner gefunden, daſs das Chlf. auch die Bildung von Syntonin, resp. Acidalbumin bei der Einw. von verd. Salzsäure auf Muskelfleisch, Eiweiſs u. Fibrin verzögert. Auch die Auflösung von koaguliertem Hühnereiweiſs in Salzsäure von 1°/₀ bei 100° wird durch die Gegenwart von Chlf. verzögert. Vf. folgert aus seinen Verss., daſs ein Unterschied in der Wirkung des Chlfs. auf das Protoplasma u. die Enzyme nicht vorhanden, und die Angaben von SALKOWSKI nicht richtig sind. (Cm. 1891. 454. 20/6.) SACHSSE.

E. Salkowski, *Bemerkungen zu Obigem.* Vf. erwidert, daſs er den Einfluſs des Chloroforms auf den Ablauf der Enzymwirkung, speziell auf die Pepsinverdauung u. Labwirkung gleichfalls schon gefunden u. die ursprüngliche, nicht ganz korrekte Angabe, auf welche FOKKER allein Bezug nimmt, berichtigt habe. Dennoch ist das Chlf. ein vortreffliches Mittel zur Unterscheidung von Protoplasma- und Enzymwirkung. (Cm. 1891. 454. 20/6.) SACHSSE.

R. Lépine u. Barral, *Scheinbare und wirkliche Glykolyse im Blute.* Bei einem hungernden Hunde kann man das glykolytische Vermögen im Blute bestimmen, indem man die Menge des Zuckers, die man nach einer Stunde bei 39° in dem entnommenen Blute findet, abzieht von der Menge, welche sich in dem ursprünglichen u. sofort unters. Blute findet. Bei einem gut ernährten Hunde findet man auf diese Weise nur den scheinbaren u. nicht den wirklichen Verlust. Um letzteren zu haben, muſs man dem scheinbaren Verlust noch die Menge Zucker hinzufügen, welche während derselben Zeit aus Glykogen erzeugt worden ist. Dieselbe ist wahrscheinlich gleich dem Gewinn an Zucker, welchen man erhält, wenn man das Blut auf 58° erhitzt, wobei das glykolytische Ferment zerstört ist. (Cr. **112**. 1414—16. [22/6.*].) SACHSSE.

A. M. Stscherbakov, *Einfluſs einer vermehrten Absonderung des Magensaftes auf die Erkrankungen des Magens.* Bekanntlich kann man normalen Hunden groſse Mengen verd. Salzsäure (4,5°/₀₀) in den Magen einflöſsen, ohne besondere Wirkung hervorzubringen. Ganz anders verhalten sich hierzu Hunde, die vorher anämisch gemacht sind, entweder durch Vergiftung mit Anilin oder durch Aderlässe. Ein Hund von 21 kg Gewicht wurde langsam mit Anilingaben vergiftet. Die Quantität des Hämoglobins wurde vor der Vergiftung zu 115° bestimmt, die Zahl der roten Blut-

körperchen war 6 400 000. Die Alkaleszenz des Blutserums entsprach 72,6 mg NaHO. Im Verlauf von 74 Tagen bekam der Hund 14,1 g Anilin, worauf das Gewicht des Tieres auf 17,6 kg sank, sein Hämoglobingehalt war 40—45%, die Zahl der Blutkörperchen 3 700 000 u. die Alkaleszenz entsprach 47,6 mg NaHO. Nach der eingetretenen Vergiftung bekam das Tier reichlich verd. HCl in den Magen eingeflöfst. Es verendete nach sechs Tagen, u. bei der Obduktion fand sich ein rundes Magengeschwür. Ein anderes Tier wurde durch Aderlässe anämisch gemacht u. bekam nach eingetretener Anämie verd. HCl. Es verendete nach drei Wochen infolge Perforation eines runden Magengeschwürs. (CPh. 5. 179. 20/5.) SACHSSE.

Zawadsky, *Zusammensetzung des normalen menschlichen Pankreassekretes.* Nach der Exstirpation eines Pankreastumors bei einer jungen Frau blieb eine Pankreasfistel zurück. Der ausfliefsende Saft enthielt: W. 86,405%, organische Substanz 13,251%, Proteïnstoffe 9,205%, Alkoholextrakt 0,827%, Salze (Chloride, Phosphate, Sulfate, Natron, Kali, Kalk, Eisen) 0,344%. Der Saft verwandelte energisch bei 38° Stärke in Maltose, Eiweifs in Pepton u. emulsionierte Olivenöl. Die Zus. des Pankreassaftes von Menschen stimmt mit der des Pankreassaftes vom Hunde überein. (CPh. 5. 179. 20/6.) SACHSSE.

M. Jastrowitz, *Die Trommer'sche Probe.* Bei geringem Zuckergehalte ist es zweckmäfsig, den Harn vor dem Zusatze von Kupfersulfat von seinem Gehalte an Calciumphosphat zu befreien. Man versetzt hierzu den Harn mit seinem $^1/_2$ Volum Natronlauge (15%) u. läfst stehen, bis der Nd. sich klar abgesetzt hat. Für Harne mit geringem Zuckergehalte hält Vf. auch die intensiv goldgelbe Farbe, welche beim Erwärmen nach Zusatz von Kupfersulfat eintritt, als beweisend für Zucker. Dem Vorschlage von SALKOWSKI, in allen Fällen, in denen man bei direkter Anstellung kein ganz entscheidendes Resultat bekommt, den Harn vor Anstellung der TROMMER'schen Probe auf das Fünffache zu verdünnen, schliefst Vf. sich an, weist jedoch darauf hin, dafs der Harn mit geringem Zuckergehalte nach der Verdünnung oft keine Rk. gebe, wohl aber, wenn man ihn unverdünnt untersucht, was also in jedem Falle zu geschehen habe. Vf. hat ferner den Nd., welcher bei Anstellung der TROMMER'schen Probe in zuckerhaltigem Harne entsteht, einer genauen Prüfung unterworfen u. wendet sich dann zu einer Schilderung des Verhaltens von zuckerhaltigem Harne bei Anstellung der TROMMER'schen Probe. Stellt man dieselbe mit Harn von etwa 0,8% u. darüber an, so sieht man nach leichter Erhitzung des Harns drei verschieden gefärbte Schichten übereinander, nämlich von oben nach unten: Rot, Gelb, Blau. Angedeutet ist die Erscheinung schon bei 0,6%, darunter nicht. Verdünnt man diese Harne, z. B. 2%ige, auf das 25—30fache und stellt man dann die TROMMER'sche Probe in der Art an, dafs man die obere Flüssigkeitssäule stark aber kurz zum Sieden bringt, so sieht man nach kurzem Warten eine Ausscheidung von rotem Kupferoxydul eintreten. Diese Erscheinung tritt bei einer Verdünnung auf 0,04% Zucker ein, man kann also durch systematische Verd. des Harns u. Anstellung dieser Reaktion den Zuckergehalt annähernd bestimmen. Bei sehr starkem Zuckergekalte kann die Verd. noch weiter getrieben werden, auf 0,03, ja selbst 0,025%. (Cm. 1891. 482—83. 27/6.) SACHSSE.

L. Devoto, *Ausscheidung von Jod- und Salicylpräparaten in Exsudaten.* Bei innerlichem Gebrauche von Jodkalium fand Vf. in dem Inhalte der durch Canthariden hervorgerufenen Vesicatorblasen der äufseren Haut Jod in Spuren, nicht direkt, sondern erst nach Veraschung der Fl. mit Soda nachweisbar. Waren 2 g Jodkalium in wenigen Stunden verbraucht, so fand sich Jod 14 Stunden danach in der Blasenflüssigkeit nicht mehr, wohl aber noch reichlich im Harne. Nach Genufs von 3—4 g salicylsaurem Natron war die Salicylreaktion in den Fll. der Vesicatorblasen immer deutlich. (Cm. 1891. 494. 27/7.) SACHSSE.

N. P. Krawkow, *Die qualitative Zusammensetzung des Harns und der Epidermis bei Psoriasis universalis.* Um einen Anhalt über den Stoffwechsel bei einer mit gesteigerter Produktion u. Desquamation der Hornschicht einhergehenden Erkrankung der gesamten Hautoberfläche zu erhalten, untersuchte Vf. Harn u. Schuppen eines an Psoriasis universalis leidenden Kranken. Die Menge des Harns war bedeutend gesteigert, sein D. sank bisweilen auf 1,002, er reagierte immer sauer u. enthielt niemals Eiweifs. Die Menge des Harnstoffes war im Mittel etwas verringert, die der Phosphate fiel bis auf 0,515 g pro Tag. Das ebenfalls subnormale Quantum der Sulfate schwankte in der Weise, dafs es bei einer Verstärkung der Desquamation abnahm, u. umgekehrt. Die aus dem Bette des Kranken gesammelten Schuppen betrugen täglich 16 g, u. ihre Trockensubstanz enthielt 12,809% N. Aus der chemischen Unters. der Schuppen ging hervor, dafs bei der Psoriasis infolge unvollkommener Verhornung der epidermoidalen Bildungen ein anormales Keratin entsteht, welches sich durch seinen quantitativen Gehalt an N u. S den Eiweifsstoffen nähert, u. das Vf. deshalb als *Keratoalbumin* bezeichnet. (Cm. 1891. 492. 27/6.) Sachsse.

Gustav Siefart, *Über die therapeutische Wirkung des Diuretins.* Das als Diuretin bezeichnete Theobromin-Natriumsalicylat (**90.** II. 27. 589) ist nach des Vfs. Bebachtungen zwar ein brauchbares Diuretikum, aber nicht immer ohne jede störende Nebenwirk. Besondere Indikationen für seinen Gebrauch lassen sich bis jetzt nicht aufstellen; der Erfolg seiner Anwendung ist ein mindestens ebenso guter, wie bei anderen diuretischen Mitteln, in einigen Fällen sogar ein etwas besserer. Es erscheint daher angezeigt, da, wo andere Mittel versagen, mit dem Diuretin weitere Versuche anzustellen. (Diss. Berlin 1891.) Proskauer.

Hugo Neumann, *Untersuchungen über das Vorkommen reduzierender Substanzen im Harn von Kindern.* In dem normalen Harn des Erwachsenen sind gewisse Substanzen festgestellt worden, welche in höherem oder geringerem Grade Metalloxyde in alkalischer Lösung zu reduzieren vermögen; es sind dies einerseits gewisse Kohlehydrate, andererseits Glykuronsäureverbindungen, welche beide in einem sehr nahen verwandtschaftlichen Verhältnisse zu einander stehen. Verfasser hat nun eine Anzahl von Kinderharnen auf ihre Reduktionsfähigkeit untersucht u. nur mittels der Mulder'schen Indigblaureaktion in allen Harnen reduzierbare Stoffe nachweisen können; die Trommer'schen, Fehling'schen u. Böttger'schen Proben liefsen hierbei mehr oder weniger im Stiche. Da die Harne, mit Hefe versetzt, keine Gärungserscheinungen zeigten, so könnte man einen Zuckergehalt ausschliefsen; wendet man aber die Schiff'sche Xylidinacetatprobe auf Furfurol an, so zeigt es sich, dafs auch im Harn von Kindern Zucker vorhanden sein mufs. Letztere Rk. kann man in der Weise zum Nachweise von Kohlehydrate zur Ausführung bringen, dafs man einen Papierstreifen mit einer Lsg. von Xylidin in dem gleichen Volum Eg. u. Alkohol tränkt u. trocknet. Die auf Kohlehydrate zu prüfende Fl. wird mit H_2SO_4 gekocht, wobei sich bekanntlich aus jenem Furfurol entwickelt, dessen Dämpfe man über das Papier streichen läfst. Letzteres färbt sich bei Ggw. von Kohlehydraten dann rot. Die Harne gaben ferner auch die Rk. von Molisch mit Thymol u. α-Naphtol. Vf. mutmafst einen Zusammenhang zwischen der bei gewissen schweren Verdauungskrankheiten beobachteten Vermehrung der indigobildenden Substanzen u. der auf vermehrten Gehalt an Glykuronsäureverbb. hindeutenden gröfseren Reduktionsfähigkeit der Harne. Dieselben Krankheitserscheinungen, welche sich bei Erwachsenen mit wahrem Diabetes vergesellschaften, scheinen bei Kindern mit Vermehrung der reduzierenden Substanzen einherzugehen. (Diss. Berlin 1890.) Proskauer.

Georg Badt, *Kritische und klinische Beiträge zur Lehre vom Stoffwechsel bei Phosphorvergiftung.* Bei Phosphorvergiftung ist die Eiweifszersetzung enorm gestei-

gert; nur bei sehr schnell tötender Intoxikation sinkt die Stickstoffausscheidung zu niedrigen Werten herab. Die Harnstoffausscheidung ist in manchen Fällen nicht, in anderen wieder erheblich beeinträchtigt. Es ist wahrscheinlich, dafs die Verminderung derselben zurückzuführen ist auf die Bildung grofser Mengen Ammoniak u. nicht auf die Anwesenheit von Peptonen u. Amidosäuren. Die vermehrte Ammoniakausscheidung ist durch die Überschwemmung des Körpers mit sauren Zerfallsprodd. der Zellsubstanzen zu erklären. Peptone können zwar in geringer Menge bei Phosphorvergiftung in den Harn übertreten, aber nicht in solcher Menge, dafs sie die N-Ausscheidung beherrschen. Von Leucin u. Tyrosin ist dasselbe wahrscheinlich, wie für Peptone. Die Frage über die Stellung dieser Körper im Stoffhaushalte der Phosphorvergifteten ist noch nicht entschieden. Bei der Phosphorvergiftung sind ferner auch die Oxydationen herabgesetzt; doch kann man dies nicht aus dem Verhalten der stickstoffhaltigen Stoffwechselprodd., sondern nur aus der Sauerstoffaufnahme mit Sicherheit schliefsen. Im Darminhalte des mit Phosphor vergifteten Menschen läfst sich bis zum zehnten Tage nach der Vergiftung Phosphor, resp. phosphorige Säure nachweisen. (Diss. Berlin 1891. Klinik des Prof. GERHARDT.) PROSKAUER.

Alexander Bruschettini, *Über das Verhalten des Hundswutgiftes im luftleeren Raume und in mehreren Gasen.* In Wasserstoff, Stickstoff u. im Vakuum bewahrt das Gift der Tollwut seinen pathogenen Charakter während einer verhältnismäfsig langen Zeit; in CO_2 ist das Gift nach 13 Tagen völlig zerstört. Das Verschwinden der Pathogenität ist nicht durch Abschwächen, sondern durch Zerstörung des Virus bedingt. In Wasserstoff bewahrt das Gift der Tollwut seine Virulenz selbst bei einer Temperatur von 35° während 5 Tagen. Im allgemeinen ist die Temperatur die Hauptursache der Abschwächung des Virus der Tollwut. (Ann. Micrógr. 3. Okt. 1890; CBk. 9. 519—20. Mai.) PROSKAUER.

J. **Petruschky**, *Über die Einwirkung des Chloroforms und anderer Gifte auf die alkalische Reaktion der Körpersäfte.* Die Prüfung vollzog Vf. nicht auf titrimetrischem Wege, sondern mittels empfindlichen Lackmuspapieres, das nicht aus Filtrier-, sondern aus glattem Papiere hergestellt sein mufs. Werden Katzen, die die Chloroformnarkose lange aushalten, bis zum Tode chloroformiert, so besitzt das Blut eine deutlich saure Rk. Blut von Kaninchen, Meerschweinchen u. Mäusen, die dem Chlf. leichter erliegen als Katzen, gab während des Lebens u. direkt nach dem Eintritte des Todes eine deutliche alkal. Rk., u. erst nach Abkühlung der Leiche wurde es sauer. Wird das Blut, solange es noch warm ist, nach dem Tode des Tieres steril entnommen, so behält es seine Alkaleszens bei; in der Leiche wird das Blut jedoch sauer. Es scheint, als ob die Gewebe an dieser Säuerung teilnehmen. Das vom lebenden Menschen während der Chloroformnarkose durch chirurgische Operationen fliefsende Blut war stets alkal. Nur ein durch Schweinfurter Grün vergifteter Selbstmörder lieferte sauer reagierendes Blut; die weifse Gehirnsubstanz u. die Fl. in der Schädelhöhle zeigten neutrale Rk. Verss. an mit Arsen vergifteten Tieren ergaben eine gleiche Erscheinung. Wie das Chlf. wirkten auch der Ä., Blausäure (resp. Cyankalium) u. Oxalsäure auf die Körpersäfte oder, richtiger, auf die Gewebe ein. BEHRING fand, dafs das Chloroformieren der weifsen Ratten die alkal. Rk. ihres Blutes herabsetzte, u. zwar war die Wirk. so nachhaltig, dafs die Widerstandsfähigkeit dieser gegen Milzbrand immunen Tiere dadurch geschwächt wurde. (DMW. 1891. Nr. 20. Sep.-Abdr. vom Vf. 9/6.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

E. v. Esmarch, *Verss. über Ofenheizung.* Vf. hat mehrere eiserne u. einen Kachelmantelofen (MÖHRLIN's Sanitätsofen, Regulierschachtofen des Eisenwerkes Kaiserslautern

u. den nach dem Systeme der eisernen Mantelöfen mit einem Kachelmantel versehenen TITEL'schen Ofen) geprüft u. mit Kachelöfen gewöhnlicher Konstruktion in Vergleich gestellt. Seinen dabei erlangten Resultaten zufolge erscheint es dem Vf. vom hygienischen Standpunkte aus als wünschenswert, wenn man, entgegen den bisher gebräuchlichen Vorschriften, bei Ventilationsheizungen schon von Beginn der Heizung an den Ventilationskanal öffnet, wenigstens bei nicht zu kalter Aufsentemperatur. Allerdings wird man etwas mehr Feuerung gebrauchen, jedoch ist der Mehraufwand nicht bedeutend, u. man weifs dann jedenfalls, woher man seine Zimmerluft bezieht; auch scheint bei geöffnetem Ventilationskanal die Erwärmung der kälteren Zimmerpartien in schnellerer u. rationellerer Weise zu erfolgen, als wenn man zuerst auf Zirkulation, wie dies beim Anheizen behufs schnellerer Erzielung einer warmen Zimmerluft zu geschehen pflegt, einstellt. Vf. betont nachdrücklich, dafs zur Beheizung von Räumen, welche einer gröfseren Anzahl von Menschen zu zeitweisem Aufenthalte dienen sollen, wie Schulzimmer, Auditorien, Asyle etc., u. keine Zentralheizung haben, nur eiserne Öfen zweckmäfsig seien, welche allerdings gut konstruiert sein müssen. Für Privatwohnräume werden unter Umständen auch Kachelöfen genommen werden können, doch sollten sich die Ofenfabrikanten bemühen, das Innere ihrer Öfen auch stets gleichwertig dem oft glänzenden Äufseren derselben zu machen. Mit Vorteil wird man oft kombinierte Systeme benutzen können. (ZH. **10.** 306 bis 330. 18/6. Berlin. Hygien. Inst.) PROSKAUER.

Broockmann, *Einflufs der Kohlensäure auf Licht und Leben.* An einer Reihe von Zitaten aus hygienischen Lehrbüchern belegt Vf. die Thatsache, dafs in der Litteratur sowohl über die physiologischen Erscheinungen auf den menschlichen Organismus, als auch über den Einflufs der CO_2 auf eine Flamme Angaben über die Luftquanta fehlen, welche die Räume ventilierten, wie auch Angaben darüber, ob die Räume, in denen beobachtet wurde, abgesperrt waren. Ferner fehlen die Gröfsenangaben der Räume u. ebenso Angaben, ob nur durch Atmungs- oder Verbrennungsprozefs erzeugte CO_2 vorhanden war oder ob nicht auch noch Zuflüsse reiner CO_2 stattfanden. — Ausatmungsluft mit 5% CO_2 ist, wie folgt, zusammengesetzt: 79 Vol.-Prozent N, 16 Vol.% O u. 5 Vol.% CO_2, enthält also 84% Irrespirabilia. Luft, in welche sich 5 Vol.% reine CO_2 (wie z. B. in Gruben) ergossen haben, hat dagegen folgende Zus.: 75% N, 20% O u. 5% CO_2, enthält also nur 80% Irrespirabilia. Beide Luftgemische mit 5% CO_2 müssen sich gegen eine Flamme oder gegen den Organismus notwendig sehr verschieden verhalten, wie Vf. durch den Versuch schlagend bewies. — Über eine brennende Kerze wurden Gefäfse verschiedener Gröfse u. Form, über Hg abgeschlossen, gesetzt, die Kerze durch CO_2-Zufuhr zum Erlöschen gebracht u. die entstandenen Luftarten analysiert. Es ergab sich folgendes:

Gröfse des abgeschloss. Raumes (Liter).	Das Erlöschen der Flamme bewirkten	Gröfse des abgeschloss. Raumes (Liter).	Das Erlöschen der Flamme bewirkten
0,15	6,6 Volumproz.	2,00	4,3 Volumproz.
0,3	6,3 „	3,00	4,5 „
0,5	6,4 „	4,00	3,5 „
0,75	5,7 „	10,00	3,0 „
1,00	4,7 „	60,00	2,9 „

Nicht nur die Gröfse, sondern auch die Form der Gefäfse, hohe Cylinder gegenüber kugeliger Form, bedingte Verschiedenheiten. Im kleinen Raume findet sofort eine wirbelnde Bewegung u. gründliche Verteilung der CO_2 statt, im grofsen Raume werden nicht alle Luftteile an die Flamme gebracht u. ihres O beraubt. Die Volume der Irrespirabilia zum O verhalten sich nach vorstehender Tabelle von 6 : 1 bis 4,5 : 1. — In einer zweiten Versuchsreihe wurde einer Flamme ein mit CO_2 innig

vermischter Luftstrom zugeführt, welcher sich in einem Holzkasten, mit Glasscheibe u. Holzdeckel versehen, befand, so daſs Luft wohl ins Freie, nicht aber Luft von auſsen her in den Kasten gelangen konnte. Bei diesen Versuchen ergab sich folgendes:

Pro Minute eingeführte Luftmenge, incl. CO_2	Zus. der Luftart, welche die Flamme zum Erlöschen brachte		
	CO_2	N	O
3,3 l	10,0 Volumproz.	71,1 Volumproz.	18,9 Volumproz.
4,4 „	10,0 „	71,1 „	18,9 „
5,5 „	10,0 „	71,1 „	18,9 „
6,6 „	11,0 „	70,3 „	18,7 „
7,7 „	11,0 „	70,3 „	18,7 „
8,5 „	11,0 „	70,3 „	18,7 „
9,5 „	11,5 „	69,9 „	18,6 „
10,1 „	12,0 „	69,5 „	18,5 „
11,3 „	12,5 „	69,1 „	18,4 „
15,8 „	12,5 „	69,1 „	18,4 „
19,8 „	13,0 „	68,7 „	18,3 „
22,6 „	13,5 „	68,3 „	18,2 „
25,7 „	14,0 „	67,9 „	18,1 „
28,3 „	14,5 „	67,5 „	18,0 „
30,8 „	15,0 „	67,1 „	17,9 „

Der Gehalt an O geht nur um 1% herab; das Verhältnis der Irrespirabilia zum O steigt dagegen von 4,3 : 1 (bei der geringsten Geschwindigkeit) zu 4,6 : 1 (bei der gröſsten Geschwindigkeit). Das Erlöschen der Flamme ist abhängig von der Wärmeentwickelung des Brennstoffes u. dem Wärmeverluste durch die abkühlenden Gase ($N + CO_2$).

Zieht man nun die verschiedene spez. Wärme von N u. CO_2 (Luft = 1, N = 0,996 u. CO_2 = 1,55) in betracht, u. multipliziert man einerseits die zugeführten O-Mengen, andererseits die anderen Gase mit ihren spez. Wärmen, so berechnet sich für die geringste Geschwindigkeit ein „Wirkungsverhältnis“ von 4,6 : 1, für die gröſste ein solches von 5,1 : 1. Bei gröſserer Wärmeentwickelung durch Zuleitung einer gröſseren Menge O in der Zeiteinheit ist demnach ein gröſseres Verhältnis abkühlender Gase zum O erforderlich, als bei geringeren Geschwindigkeiten. Aus einem Bestandteile eines Gemisches von O, N u. CO_2 läſst sich mithin keine bestimmte Wirkung auf die Flamme voraussagen, sondern nur aus der Bestimmung aller Komponenten in Verb. mit der Geschwindigkeit des Luftstromes. Eine Grubenlampe wurde ausgelöscht sowohl von einem Grubenluftgemische I 15,9% O; 2,6% CO_2; 81,2% N, wie auch von II 11,9% O; 5,4% CO_2; 82,7% N bei einer gleichen Geschwindigkeit von 70 cbm pro Minute. — Der Grund, warum der Mensch in einem Gemische von O, N u. CO_2 weit widerstandsfähiger ist, als eine Flamme, liegt nach dem Vf. wohl darin, daſs die ungeheuer groſse Oberfläche der Lunge trotz der geringeren Hitze einem solchen Gemische noch O zu entziehen vermag, in welchem eine Flamme erlischt. Die Grenze liegt für die Lunge bei 8% CO_2 (d. h. einem Gemische von 8% CO_2, 13% O u. 79% N.) (BHSal. **35.** 35; Gas **34.** 332—34. Bochum.)

Hefelmann.

H. Jäger, *Zur Kenntnis der Verbreitung des Typhus durch Contagion und Nutzwasser. Beobachtungen bei einer Epidemie unter zwei Schwadronen des zweiten Württ. Dragonerregiments Nr. 26.* In dieser Arbeit ist derjenige Teil interessant, welcher die Bemühungen des Vfs. enthält, aus dem der Infektion verdächtigen W. Typhusbakterien zu isolieren. Der Ort Wiblingen, in welchem die Typhusfälle vor-

kamen, erhält sowohl aus Quellen als aus einem See sein W., u. es war der Verdacht vorhanden, dafs das W. des letzteren infiziert war u. auch zu einer Infektion nahe gelegener Brunnen beigetragen hatte. Die Unterss. wurden mit HOLZ'scher Kartoffelgelatine (**90**. I. 685) ausgeführt. Es wurden zwar dabei aus dem W. zahlreiche typhusähnliche Bakterien isoliertt, aber keine einzige Kolonie erwies sich bei näherer Unters. als echter Typhus. (ZH. **10**. 197—224. 18/6. Ulm.) PROSK.

Otto Chelius, *Über Zersetzungen in der Kleidung.* Als Mafsstab zur Beurteilung der Zersetzungsvorgänge des Schweifses in den Kleidungsstoffen diente der Harnstoff, welcher leicht in Ammoniumcarbonat umgewandelt wird. Durch Verfolgung der Ammoniakausscheidung, die nach der SCHLÖSING'schen Methode festgestellt wurde, neben der Kochsalzbestimmung wollte Vf. die Zerss. in den verschiedenen Stoffen ermitteln. Um seine Methode zu kontrollieren, bestimmte Vf. das von den Füfsen an die gleiche Bekleidung abgegebene NH_3 u. fand übereinstimmende Zahlen. Beim Vergleiche der Kleidungsstoffe stellte sich folgendes heraus: Baumwolle lieferte in der gleichen Zeit um 1,9% mehr Kochsalz als Leinen u. enthielt um 37% mehr NH_3 als letzteres. Beide zeigen wesentliche Unterschiede in der Zerlegung der Schweifsbestandteile. Die Baumwolle enthielt um 19,4% mehr an NaCl als Reformbaumwolle; der NH_3-Gehalt der letzteren betrug im Mittel 5,06%, der ersteren 6,47%. Es ist also mehr NH_3 — u. zwar um 31,9% — in der gewöhnlichen Baumwolle, als dem Zuwachs derselben an NaCl gegenüber der Reformbaumwolle entspricht, gefunden worden. Gewöhnliche Baumwolle begünstigt sehr stark die Zers. der Schweifsbestandteile. — Beim Vergleiche der Baumwolle mit Seide stellte sich für erstere ein um 9,9% höherer NaCl-Gehalt heraus; umgekehrt verhielt es sich mit NH_3. Seide ergab 5,83 mg, Baumwolle 5,34 mg. Der prozentuale Gehalt an NH_3, verglichen mit dem NaCl-Gehalte, zeigt für Seide 4,09, für Baumwolle 3,42%. — Wolle hält nach früheren Verss. weitaus am wenigsten von Schweifs zurück; beim Vergleiche mit Baumwolle stellen sich die Zahlen folgendermafsen:

	NaCl	NH_3	NH_3 : NaCl
in Wolle	104,1 mg	2,06 mg	1,8%
in Baumwolle	143,2 „	3,70 „	2,5 „.

Die Baumwolle enthielt demnach an NaCl 37,5%, an NH_3 79,6% mehr als Wolle. Im wesentlichen stimmen die Resultate mit den früher von CRAMER (**90**. I. 869) erhaltenen überein; das Gesamtresultat ist also, dafs Wolle u. Reformbaumwolle der Seide, dem Leinen, der Baumwolle gegenüber (in der vom Vf. angewendeten Form) insofern etwas voraus haben, als sie für die Zers. des Schweifses ungünstigere Bedingungen bieten. Leinen u. ordinäre Baumwolle gaben die zersetzten Stoffe gröfstenteils nach aufsen hin ab.

Das ungleiche Verhalten der Bekleidungsstoffe bezüglich der NH_3-Abgabe könnte man zum Teil auf ein ungleiches Absorptionsvermögen für NH_3 zurückführen. Dieses letztere suchte Vf. durch direkte Verss. zu ermitteln. Glatt gewebter Baumwollstoff u. Seide nahmen aus einer NH_3-Luft gleichviel NH_3 auf, mehr die Wolle, am meisten Leinen. Wahrscheinlich liegen die Unterschiede im Porenvolum der Stoffe. Als die mit NH_3 imprägnierten Stoffe an der Luft liegen gelassen wurden, hielt die Wolle 17 mal soviel NH_3 zurück, als die anderen Stoffe, die sich nicht wesentlich unter sich unterschieden. Dieses Verhalten der Wolle könnte vielleicht in dem gröfseren Gehalte an hygroskopischem W. gesucht werden. Vielleicht ist die Absorption für NH_3 eine Funktion derselben Kraft, welche zugleich W. zurückhält. Benetzte Kleidungsstücke nämlich nehmen fast stets soviel an NH_3 auf, als der in ihnen abgelagerten Feuchtigkeit entspricht. (Diss. Marburg 1891. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

E. Ebermayer, *Hygienische Bedeutung der Waldluft und des Waldbodens.* Da der Sauerstoffgehalt der Waldluft thatsächlich nicht gröfser ist als der der Freiland-

luft, so wirkt dieselbe auch nicht, wie man gewöhnlich annimmt, durch ihren O günstig auf die Gesundheit, sondern nur durch ihre gröfsere Reinheit. Waldluft ist frei von Rauch u. Rufs, von schädlichen Gasen u. Dämpfen, sie ist auch weit ärmer an Bakterienkeimen, da der Wald mit seinen zahllosen Ästen eine filtrierende Wirkung ausübt u. das Vermögen besitzt, einen Teil der durch die Winde von aufsen zugeführten Staubteilchen u. Mikroorganismen zurückzuhalten u. auf diese Weise zur Reinigung der Luft beizutragen. Weiter sind es klimatische Verhältnisse, der wohlthätige Schutz gegen Sonnenhitze u. starke Winde, die geringen Temperaturschwankungen u. endlich der gröfsere Ozongehalt, welche von wesentlicher Bedeutung für die sanitären Eigenschaften der Waldluft sind. Der mäfsige Feuchtigkeitsgrad unserer meisten Waldböden in der Wurzelregion, die durch den Kronenschlufs bewirkte schwächere u. seltenere Benetzung der Bodenoberfläche, die geringeren Schwankungen der Bodenfeuchtigkeit, der weniger schroffe Wechsel von Nässe u. Trockenheit, die durch die freie Humussäure veranlafste saure Beschaffenheit u. schwere Zersetzbarkeit des sogen. Rohhumus, die relative Armut des Waldhumus an Nährstoffen u. die beträchtlich niedrigere Temperatur des Waldbodens sind Eigenschaften, welche den pathogenen Mikroben nicht sehr zusagen. (Bied. **20**. 293—94. Mai.) Sachsse.

Th. Waage, *Zur Untersuchung von Kaffee.* Bei dem zweiten Speicherbrande im Freihafengebiete von Hamburg am 20. April wurden $1^1/_2$ Mill. Pfd. Kaffee durch Feuer u. W. beschädigt. $^7/_8$ der feuchten u. schwarzen M. wurden um ca. 12 Pf. das Pfund nach Belgien verkauft. Aufsen waren sämtliche Bohnen verkohlt, ebenso erschien die innerste Partie derselben geschwärzt, der weitaus gröfste Teil der Bohne dagegen hatte wenig gelitten. Unter dem Mikroskop erwiesen sich im Innern nur die Zellinhalte als mehr oder weniger dunkelgraue Massen, während die Membranen durchaus farblos waren; aufsen erschienen auch letztere geschwärzt u. wiesen hie u. da Aspergillus- u. Mucorschimmelpilzkolonien auf. Um das Verschimmeln zu vermeiden, hatte man den fraglichen Kaffee auf Darren getrocknet, zur Entfernung der äufseren Kohleschicht gewaschen u. nach dem Sortieren wie üblich gebrannt. Das gebrannte Prod. erschien ungleichmäfsig dunkel u. entbehrte des feinen Aromas. Der mit Zucker glasierte gebrannte Kaffee ergab einen Aufgufs, welcher über die Mängel der Ware hinwegtäuschen konnte. An dem gerösteten Prod. fällt die mehr graubraune Farbe der Inhaltsmassen gegenüber den gelbbraunen u. auch helleren unbeschädigter Bohnen auf. Von extrahierten Bohnen unterscheidet sich fraglicher Kaffee durch die Ggw. zahlreicher Fettkügelchen. Die chemische Analyse des beschädigten Kaffees führte ebenso wenig zu bemerkenswerten Daten wie bei havarierten Kaffeeproben; Geschmack, Geruch u. Aussehen führten allein zur Beanstandung. (ApZ. **6**. 340.) Hefelmann.

Eingedickte Milch *der Fabrik Hollandia in Vlaardingen* hatte folgende Zusammensetzung:

W.	29,39%	Caseïn	8,58%	Rohrzucker	39,65%
Fett	7,11 „	Milchzucker	12,33 „	Asche	2,94 „.

(Mandbl. teg de Verfalsch.-Lebensmidd. 1890. Nr. 12; VNa. **4**. 419.) Proskauer.

Kühn, *Milchchampagner.* 5 l frische, gute Milch werden mit 100 g Rohrzucker auf 30° C. erwärmt, ein nufsgrofses Stück Prefshefe in die Lsg. gebracht u. nach gehöriger Vermischung darin in starkwandige Flaschen zu $^3/_4$ gefüllt u. fest verschlossen aufbewahrt; letztere kommen in den Keller bei 10—12° C., werden täglich umgeschüttelt u. aufrecht stehen gelassen. Der Kumys ist gewöhnlich am dritten, oft schon am zweiten Tage fertig; seine Abfüllung geschieht mittels eines Selterswasser- oder Champagnerhahnes, der durch den Kork gebohrt wird. Man kann Milchchampagner auch durch Imprägnieren von Magermilch mit fl. CO_2 herstellen. Solche Apparate fertigt N. Gressler in Halle an. (Molk.-Ztg. 1890. 50; VNa. **4**. 423.) Prosk.

Zusammensetzung u. Beschaffenheit schleimiger Milch bei Eutererkrankungen der Kühe. Der Geschmack solcher Milch war normal, die Farbe wss.-bläulich und das Sekret mit vielen kleinen, feinen, weißen Gerinnseln vermischt. Die Rahmschicht war dünn u. die nachfolgende Milchanalyse zeigte starke Verminderung des Milchzuckergehaltes der Milch der kranken Striche:

Trockensubst.	Fett	Eiweiß	Zucker	Asche	
10,51	1,49	3,36	4,85	0,81%	aus den zwei gesunden Strichen
11,65	3,25	3,82	1,73	0,85%	aus den zwei kranken Strichen.

Die Zus. der Asche der kranken Milch war ganz abnorm; sie zeigte starke Verminderung der P_2O_5- u. starke Vermehrung des Chlor- u. Na-Gehaltes. Die Aschenanalyse ergab folgende Daten:

P_2O_5	24,56%	K_2O	10,56%	CaO	16,77%	CO_2	Spuren
Cl	24,52%	Na_2O	24,92%	H_2SO_4	1,56%		

(Landw. Jahrb. Schweiz. **4**; VNa. **4**. 415—16.) PROSKAUER.

George Stillingfleet Johnson, *Über die organischen Basen in der Fleischbrühe I.* Der Vf. beabsichtigt zu untersuchen, ob die bisher aus Fleisch erhaltenen Stoffe wirklich darin enthalten, oder erst durch die Thätigkeit von Bakterien oder durch den Eingriff von Chemikalien aus den im Fleisch enthaltenen Stoffen erzeugt seien. Zur Darst. von *Kreatin* aus Fleischbrühe wurde die von LIEBIG angegebene Methode mit der Abweichung angewandt, daſs der Gebrauch von Barytw. vermieden wurde; es wurde viel mit saurem Kaliumphosphat vermischtes Kreatin erhalten. Zur Gewinnung von *Kreatinin* wurden aus dem wss. Extrakt aus frischem Rindfleisch die Eiweiſskörper durch Sublimatlsg. ausgefällt; im Filtrat setzte sich beim Stehen das Quecksilbersalz des Kreatinins in kugeligen Aggregaten ab, u. aus diesen wurde tafelförmiges Kreatinin erhalten, welches mit dem vom Vf. aus Urin erhaltenen (**87**. 926) „isomorph" war. Die Eigenschaften der aus Fleisch von verschiedener Frische erhaltenen Präparate von Fleischkreatinin wurden mit den Eigenschaften von Harnkreatinin verglichen. — Aus seinen Unterss. zieht der Vf. den Schluſs, daſs Fleischkreatin in frischen Muskeln nicht vorhanden, sondern durch Thätigkeit von Bakterien entstanden sei; dagegen sei Kreatinin im Fleisch enthalten. (Royal Society [28/5.*]; ChN. **63**. 265.) BODLÄNDER.

Hans von der Planitz, *Nahrungswert des Bieres.* Gegenüber den übertriebenen Mäſsigkeitsbestrebungen in manchen Ländern bricht Vf. eine Lanze für die Zuträglichkeit des Biergenusses, indem er es für eine kulturhistorische Thatsache erklärt, daſs es für die Menschen zu allen Zeiten eine physiologische Notwendigkeit gewesen ist, Genuſs- u. Reizmittel zu besitzen. Vf. begründet seine Ansichten durch eine Entwickelung der Grundzüge der Ernährungstheorie u. durch die Schilderung der physiologischen Wirkungen des A. im Biere. Es läſst sich mit Recht behaupten, daſs der A. in den geringen Quantitäten, wie er im Biere vorkommt, und bei nicht übertriebenem Genusse auf die Gesundheit nicht nachteilig einwirkt. Das Bier ist infolge seiner Zus. ein gesundes und anregendes Getränk, welches durch die Ggw. guter Nährstoffe in leicht resorbierbarer Form u. wegen seines geringen Alkoholgehaltes zur Unterstützung und Hebung des Ernährungszustandes sowohl bei Gesunden, die angestrengt arbeiten müssen, als auch bei schwächlichen Personen und Rekonvaleszenten beiträgt. Es hat die Mission, den Branntwein zu verdrängen, u. ist einer der wichtigsten Hebel des Kulturfortschritts, wodurch die Trunksucht mit allen ihren üblen Folgen nach u. nach immer mehr verdrängt wird. Hierfür sprechen auch die statistischen Zahlen. (ZBr. **14**. 204—11. 230—35.) SACHSSE.

A. Stutzer, *Neues aus der Röst-, Darr- u. Trocknungsindustrie. 1. Die Verarbeitung von Kakao.* Die bisherigen Röst-, Darr- u. Trocknungsverfahren für die

Zubereitung u. Konservierung von Nahrungs- u. Genufsmitteln, sowie von tierischen Futterstoffen, lassen betr. der Qualität der so behandelten Materialien viel zu wünschen übrig. Vf. glaubt, dafs eine vollständige Umwälzung auf diesem Gebiete bevorstehe. Die Mängel des bisherigen Röstverfahrens illustriert Vf. durch vergleichende, sehr eingehende Unterss. über Kakaopulver, welche 1. nach einem neuen Verfahren mittels des C. SALOMON'schen Doppelzentrifugalapparates, 2. nach dem holländischen Alkaliverfahren, u. 3. nach dem in Deutschland üblichen Ammoniakverfahren aufgeschlossen worden waren. — Als wichtigste Ergebnisse führt Vf. folgende an: 1. Die Verfahren 2 u. 3. sind mangelhaft, weil die Röstdauer zu lang ist, u. sich die Temperatur während des Röstens bei den meisten der bisher im Gebrauche befindlichen Apparate sich genau regeln läfst. Für den Abzug übelriechender, brenzlicher Stoffe wird unvollkommen gesorgt. Hierdurch leidet das Aroma des Kakaos, welches sich erst dann entwickelt, nachdem die Entstehung der brenzlichen Stoffe beendet ist. — 2. Die erwähnten Übelstände fallen bei Benutzung des C. SALOMON'schen Doppelzentrifugalröstapparates (DRP. 49 493. 57 210) fort, der leistungsfähiger und ökonomischer arbeitet, als die bisherigen Apparate. Die Röstdauer ist kurz, die Temperatur kann genau innegehalten werden, und die brenzlichen Stoffe werden beseitigt. Die Schalen trennen sich leicht von den Kernen, und das natürliche Aroma wird besser entwickelt. — 3. Zusatz von K_2CO_3, Na_2CO_3, NH_3 oder $(NH_4)_2CO_3$ ist überflüssig. Zusatz von NH_3 ist sicher nachzuweisen. Reiner entölter Kakao enthielt nur 0,05; 0,03%, mit NH_3 aufgeschlossener dagegen 0,36%; 0,26% N in Form von NH_3. — 4. Künstliche Aromatisierung des Kakaos durch allerlei Gewürze wie Zimmt, Nelken, Vanille, Benzoë, bittere Mandeln, ätherische Öle etc. ist unrationell u. daher künftig zu unterlassen. — 5. Der Wert des Kakaos als Genufsmittel ruht allein in der Erhaltung des natürlichen Aromas durch rationelle Röstung. Die Menge des physiologisch wichtigen Bestandteiles, des Theobromins scheint je nach der Kakaosorte u. je nach dem Röstverfahren nur wenig zu schwanken (I. 1,92%; II. 1,73%; III. 1,98%; 1,80%). — 6. Der Wert des Kakaos als Nahrungsmittel ruht wesentlich in dem Gehalt an verdaulichem Eiweifs. Der Gehalt an Kakaobutter überschreite nicht 30%. Gut geröstetes Kakaopulver zeigt ein Verhältnis von verdaulichem Eiweifs zu unverdaulichem wie 4 : 3, bei zu hoher Temperatur geröstetes wie 4 : 4, auch sogar wie 4 : 5. — Aus den einzelnen Unterss. sei noch kurz folgendes hervorgehoben. Vf. fand, dafs die Verdaulichkeit der Eiweifsstoffe im Kakao eine Verminderung erleiden kann, wenn diese von geschm. Fett überzogen sind, dafs diese Verminderung durch Erhitzung, je länger je mehr, aber eine weit gröfsere wird. Der nach holländischem Verfahren aufgeschlossene Kakao (mit K_2CO_3 oder Na_2CO_3) wies den geringsten Gehalt an verdaulichem Eiweifs, dagegen einen etwas höheren Gehalt an l. organischen Stoffen als die nach SALOMON's oder dem deutschen NH_3-Verfahren aufgeschlossenen Präparate (13,47% gegen 12,20% u. 12,02, bezw. 11,06%). Ferner ergab sich, dafs im Kakao nach SALOMON's Verfahren 77% der P_2O_5 l. sind, nach dem holländischen Verfahren nur 19%, nach dem NH_3-Verfahren 34, bezw. 37%, die Löslichkeit der P_2O_5 nimmt demnach durch Aufschliefsung mit Alkalien oder NH_3 erheblich ab. In Bezug auf den Gehalt an verdaulichem Eiweifs kam die eine der beiden deutschen Proben der nach SALOMON's Verfahren dargestellten völlig gleich. Das SALOMON'sche Verfahren hat neben anderen Vorzügen vor allen bisherigen denjenigen voraus, ohne jeden Zusatz von Parfüm u. von Chemikalien den Kakao aufzuschliefsen. (ZAng. 1891. 368—75. Bonn.) HEFELMANN.

Neuhaus, Gronwald u. Öhlmann, *Abfüllsterilisator, ein neuer Milchsterilisator für Kannenbetrieb.* Der Apparat gestattet ein Sterilisieren grofser Milchmengen und die darauffolgende Überfüllung der Milch in die Transportkannen, ohne dafs dabei wieder eine Infektion der Milch erfolgt. Um das erstere zu erreichen, ist der Apparat innen durch Scheidewände in kleine Kammern zerteilt, welche die zu sterilisierende

Milch in dünne, gleich grofse Schichten zwecks gleichzeitiger u. gleichmäfsiger Erwärmung zerlegen. Die Sterilisation geschieht durch Dampf von 102°, welcher zwischen den Kammerwänden die Milch umströmt. Zugleich mit der Milch werden auch die Kannen mit dem Dampf steril gemacht; ist die Sterilisation beendet, so wird das Eintreten von Luftkeimen, selbst beim Verkauf dieser Milch aus den Kannen, dadurch verhindert, dafs die nachtretende Luft durch ein steriles Wattefilter treten mufs. (MZ. **20.** 439—40. Berlin.) PROSKAUER.

Paul Ritter von Hamm, *Ein neues Verfahren, bez. ein neuer Apparat zur Sterilisierung.* Vf. hält die Erfolge der Pasteurisierung für Selbsttäuschung; die Milch mufs sterilisiert werden, um haltbar zu sein, denn sie zeige das Bestreben, selbst bei sorgfältigster Behandlung Pilzherde zu sammeln. Es sei ferner notwendig, möglichst hohe Temperaturen dabei zu verwenden. Der Apparat besteht aus einem Kasten, in dem sich Fächer für die Flaschen u. Kannen befinden. Die Flaschen sind mit einem Bügelpatentverschlufs versehen, deren Bügel nur lose aufgelegt sind, u. stehen bis an den Hals im W. Man erhitzt das W. mit Dampf bis 110°, läfst bei dieser Temperatur 15 Min. lang stehen, stellt dann den Dampf ab u. läfst durch Eintreten von k. W. in den App. auf 50° abkühlen. Die Milch, die sich bei 110° ausgedehnt hatte, zieht sich jetzt zusammen u. zieht den Gummiring des Stöpsels fest an; ein Mann mit sterilisierten Filzhandschuhen drückt dann die Bügel zu. Hierauf werden die geschlossenen Flaschen nochmals auf 110° C. 15 Min. lang erhitzt. Das sd. W. wird schnell abgelassen und die Flaschen in einem eigens dazu gebauten Kasten in den Eiskeller gestellt. Durch das Erhitzen der Flaschen im Wasserbade findet ein Springen derselben nicht statt. (Wien. Landw. Ztg. 1891. 21/3.; MZ. **20.** 461—62. 16/5.) PROSKAUER.

Behandlung von Wasser *und alkoholischen Getränken mit Elektrizität, Ozon, Wasserstoffsuperoxyd zur Reinigung, Konservierung und Geschmacksverbesserung.* Am Schlusse des ausführlichen Referates über die Litteratur der letzten Jahre über diesen Gegenstand gelangt Vf. zu folgenden Thesen: 1. *Elektrizität.* Ein durch W., Bier oder Wein geleiteter elektrischer Strom bietet nur dann eine Garantie für die Sterilisation der genannten Fll., wenn eine Ozonentw. damit verb. ist; die eine Ozonentw. begleitenden chemischen Rkk. lassen die Anwendung des elektrischen Stromes für Bier untunlich u. bei dem Weine wenigstens bedenklich erscheinen. Das neuere Verfahren von SPILKER, HAHN, LÖWE, BENDEL u. GOTTSTEIN bedarf noch der Bestätigung. Die Induktionselektrizität ist von günstiger Einw. auf die Verbesserung des Weines; für das Altmachen von Spirituosen ist die Elektrizität brauchbar, sofern eine O-, bezw. Ozonentw. durch dieselbe hervorgerufen wird. — 2. *Ozon.* Das Ozon bietet eine ziemlich sichere Gewähr für die Sterilisierung von W.; es bleibt jedoch noch nachzuweisen, dafs seine Anwendung für die Gärungspraxis sich billig genug stellt. Die Einwirkung des Ozons ist eine günstige in Bezug auf die Reinigung von Spiritus und das Altmachen von Spirituosen. — 3. *Wasserstoffsuperoxyd* ist ein geeignetes Desinfektionsmittel für Trinkwasser, dagegen ist seine Verwendung für das W. des Gärungsbetriebes schon durch die Höhe der Herstellungskosten z. Zt. ausgeschlossen. H_2O_2 ist unbrauchbar zur Konservierung von Wein u. Bier, und seine Benutzung für Desinfektionszwecke im Kellerwesen u. für die Geräte der Bier- und Weinbereitung ist bedenklich. Zum Altmachen von Spirituosen ist H_2O_2 geeignet. (WBr. **8.** 706—14.) HEFELMANN.

Fälschungen *in England. Verfälschte Butter* wurde mehrmals aus der Normandie eingeführt. Unter der Bezeichnung „garantiert reine französische Butter“ war ein 70—80% Margarine enthaltendes Gemisch in London feilgeboten worden. In Ostende wurde eine grofse Quantität als Naturbutter deklarierter Margarine konfisziert. (RFa. **4.** 183.) HEFELMANN.

S. W. Abbott, *Fälschungen in den Vereinigten Staaten.* Als verfälscht wurden gefunden: *Milch*, *Butter*, *Gewürze*, *Weinstein*, *Platanenzucker* und *-Sirup*, *Honig*, *Kaffee*, *Zuckerwaren*, *Drogen*, zu beanstanden ferner *Konserven* in Weifsblechbüchsen, französische Gemüse, welche mit Cu-Salzen gefärbt waren. Vf. führt eine grofse Anzahl französischer Firmen namentlich auf, welche grüne Erbsen, Bohnen und Kohl, mit $CuSO_4$ gefärbt, in den Handel bringen. (RFa. **4**. 184—85. Boston.)
HEFELMANN.

Fälschungen *in Frankreich. Eine Fabrik für künstlichen Kaffee.* In Lille ist eine derartige Fabrik, mit deutschen Maschinen ausgestattet, installiert, welcher als Rohmaterialien feinstes u. altes Mehl aus Cichorie, als Färbemittel $FeSO_4$ dienen. Im Backtroge knetet man die M. zusammen und bringt sie von da in Cylinder, in welchen mittels hydraulischen Druckes Stäbe aus der M. geformt werden. In einem Formapparate giebt man der M. darauf Bohnenform u. röstet die Bohnen eventuell noch; im ungerösteten wie im gerösteten Zustande zeigen dieselben grofse Ähnlichkeit mit Naturkaffee. Die Fabrik wurde konfisziert. Zwei französische Deputierte haben den Entwurf eines Kunstkaffeegesetzes bei der Kammer eingebracht. (RFa. **4**. 185—86.)
HEFELMANN.

Fälschungen *in Rumänien.* BERNAD-LANDWAY fand in *Seltz* (Selters? D. Ref.)-*Wasser* Alaun und Pb. *Eis* aus W. unbekannten oder verdächtigen Ursprungs soll verboten werden. *Wein* wurde beanstandet wegen schlechter Kellerbehandlung, wegen Gipsung, Klärung mit Alaun, Aromatisierung mittels Essigäther oder Rum, Alkohol- u. Salicylsäurezusatzes. *Branntwein* war teilweise aus ungereinigtem Sprit dargest. oder mit Teerfarbstoffen, Pikrinsäure, Chrysanilin, Methylorange etc., gefärbt. *Bonbons* u. *Marcaroni* waren mit Teerfarbstoffen gefärbt, *Butter* mit Schweinefett verfälscht. *Essig* war Cu-haltig. *Gemahlener Kaffee* zeigte Zusätze von Gersten- und Erbsenmehl, künstliche Kaffeebohnen erwiesen sich als ein Gemisch aus Kaffeesatz mit Cichorie. *Brot* wurde mit über 40% W. angetroffen. *Milch* war mit W. gestreckt, abgerahmt oder fehlerhaft konserviert. — Der Verkauf abgerahmter Milch ist in Bukarest verboten. *Büffelmilch* mit 6,5—7% Fett wird viel konsumiert. — *Kranke Schlachttiere* und *krankes Fleisch* wurden vom Verkaufe ausgeschlossen. (RFa. **4**. 187—88. Bukarest. Chem. Inst. d. med. Fakult.)
HEFELMANN.

G. Possetto, *Über den Nachweis der Farbstoffe in den Teigwaren.* Vf. verfährt folgendermafsen: Die Teigwaren werden in einer Schale mit salzsäurehaltigem W. u. in Ggw. weifser Wolle erhitzt. Letztere wird, sobald der Farbstoff fixiert ist, mit k. W. ausgewaschen u. mit NH_3-haltigem W. gekocht. Hierbei geht der Farbstoff — falls derselbe eine Nitroverb. ist — in das W. über. Durch wiederholte Operationen kann man den Teigwaren ihren ganzen Farbstoff entziehen; vertreibt man nunmehr den NH_3-Überschufs, säuert an u. erhitzt mit Wolle, so geht der Farbstoff nahezu rein wieder auf letztere über. Zur Identifizierung des Farbstoffes dienen konz. H_2SO_4, konz. HCl und eine 30%-ige Kalilauge, welche man direkt auf die Wolle einwirken läfst. Die dabei sich vollziehenden Rkk. hat Vf. in einer Tabelle zusammengestellt. Berücksichtigt werden Martiusgelb, Viktoriagelb, Naphtolgelb S, Aurantia, Säuregelb G u. R, Citronin, Tropaeolin 0,00, 000, Nr. 1 u. Nr. 2, Chrysoidin, Azoflavin, Algerischer Safran (extra) und Preufsischer Safran (Surrogat). Die ersten vier Farbstoffe sind die meist angewendeten und lassen sich durch ihr Verhalten zu saurem und alkalischem Amylalkohol voneinander unterscheiden. (ZNH. **5**. 103—6. Juni. Turin.)
PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

Ed. Ritsert, *Antinervin (Salicylbromanilid).* Das von RADLAUER in Berlin als Ersatz für Somnal in den Handel gebrachte Antinervin oder „Salicylbromanilid“ ist

ein Gemisch aus 25% Bromammonium, 25% Salicylsäure u. 50% Acetanilid. (PZtg. **36**. 393—94.) Bodländer.

Frank X. Moerk, *Prüfung von Ferrihypophosphit.* Man l. 0,2 g der Probe in 25 ccm W., welches 1 g Citronensäure enthält, und macht ammoniakalisch; es bleibt alles Eisenoxyd in Lsg. u. wird unter Oxydation eines Teiles der unterphosphorigen Säure zu Oxydul reduziert. Nach 10 Minuten fügt man 75 ccm kalte gesättigte Sublimatlösung hinzu, läfst eine halbe Stunde kalt und eine halbe Stunde auf dem Wasserbade stehen, sammelt den entstandenen Nd. von Calomel auf einem gewogenen Filter, trocknet bei 100° u. wägt. 1 g Calomel entspricht 0,088 934 g Ferrihypophosphit (vgl. **91**. I. 603 u. Amat, **91**. I. 13. 742 u. 779). (AmPh. Juni; PTr. [3.] **1096**. 1177.) Bodländer.

R. Heinz u. **A. Liebrecht**, *Dermatol, Ersatz für Jodoform.* Das Dermatol ist ein nach den Angaben der Vff. in geeignete Form gebrachtes, basisch gallussaures Wismut. Es stellt ein safrangelbes Pulver vor, ist nicht hygroskopisch, geruchlos, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unl. u. wirkt als kräftiges Trockenantisepticum. Bei seiner therapeutischen Anwendung fehlen die unangenehmen Nebenwirkungen, es reizt absolut nicht und ist wegen seiner Unlöslichkeit und aufserordentlichen Beständigkeit im Gegensatz zu anderen Wismutverbb. völlig ungiftig. Das Dermatol wird sich in demselben Umfange wie das Jodoform anwenden lassen, worüber die Vff. Erfahrungen aus der chirurgischen, gynäkologischen u. dermathologischen Praxis anführen. Übrigens scheint auch das Dermatol für interne Applikation an Stelle des Bismuthum subnitricum verwendbar zu sein. Die Beobachtungen der Vff. beziehen sich nur auf ein von den Farbwerken in Höchst a. M. dargestelltes Präparat. (Bkl. **28**. 584. 15/6. Breslau. Pharmakol. Inst.) Proskauer.

A. Dujardin, *Einwirkung von Borax auf Chloralhydrat.* Es ist nicht gleichgiltig, ob eine Lösung von Borax u. Chloralhydrat in W. bei gewöhnlicher oder bei höherer Temperatur bewirkt wird. Bei einer sich 100° nähernden Temperatur bildet sich $CHCl_3$, und kocht man daher eine solche Lsg., so verflüchtigt sich alles $CHCl_3$, und die Lsg. enthält weder Choralhydrat, noch $CHCl_3$. Die Lsg. beider Körper geschehe daher auf kaltem Wege, bezw. durch Auflösen des Chloralhydrats in der wieder erkalteten Boraxlsg. In diesem Falle soll das Chloralhydrat intakt bleiben. (Bull. commerc.; ApZ. **6**. 341.) Hefelmann.

Schärges, *Über Eisenpräparate.* Vf. bespricht die Wirksamkeit der Eisenpräparate u. die medizinischen Anschauungen über dieselben. Er hebt hervor, dafs ein Ferrihydroxyd bei hohem Gehalt an W. (20—25%), gleichgültig ob NH_3 oder Na_2CO_3 zu seiner Fällung benutzt worden war, nie ganz CO_2-frei werden kann, da das Hydroxyd beim Trocknen selbst CO_2 absorbiert, u. zwar um so mehr, je gröfser sein Wassergehalt ist. Soda verdient den Vorzug vor NH_3; der durch erstere bewirkte höhere Gehalt an Natrium ruft wieder eine leichtere Löslichkeit des Ferrihydrates hervor. Für Ferrum citricum läfst Vf. einen geringen Oxydulgehalt zu, u. für Liq. ferri acet. verlangt er einen geringen Gehalt von überschüssiger Essigsäure. (SchwW. **29**. 239—40. 19/6. [28/5.*] Berner chem. Ges.) Proskauer.

Petro Arata u. **Carl Gelzer**, *Über das Morrenin und das Morrenol.* I. Den Milchsaft des Rhizoms u. der Früchte von Morrenia Brachystephana (in Argentinien vulgär *Tásis*) benutzt man in Argentinien als Hausmittel, besonders als Infusion (tägl. Dosis 30 g) zur Beförderung der Milchabsonderung. Das Rhizom hat D. 0,631, 9,06% W. und 9,30% der bei 105° getrockneten Substanz an Asche. Ä. extrahiert 3,87%, Alkohol dann noch 1,52%. Verd. (2%ige) H_2SO_4, besser 2%ige HCl, extrahiert ein Alkaloid, das Morrenin, F. 106°, sehr bitter, l. in W., A., Chlf., Amylalkohol, unl. in PAe. u. Bzl. (B. **24**. 1849—51. 22/6. [10/6.] Buenos Ayres. Oficina quimica municipal.) Wagner.

Petro Arata u. **Carl Gelzer**, *Über das Morrenol. II.* Aus den birnengrofsen

Früchten von Morrenia Brachystephana erhält man einen Milchsaft, der nach 24 St. völlig gerinnt. Das zum Sd. erhitzte und nochmals filtrierte Filtrat hinterläßt auf dem Wasserbade *Morrenin*. Das Coagulum, unl. in W., mit starkem Kautschukgeruch verbrennbar, ist fast völlig in A. l., der Rückstand l. sich in CS_2 u. hinterbleibt beim Verdunsten als hellgelbes, nach Kautschuk riechendes Harz. Aus der erkaltenden, alkohol. Lsg. fällt eine krystallinische Substanz, das *Morrenol*, $C_{14}H_{22}O$ oder $C_{15}H_{24}O$, F. 168°, unlöslich in W., ll. in h. A., in Ä. u. PAe., es ähnelt dem Cynanchol und Asclepion. (B. **24.** 1851—53. 22/6. [10/6.] Buenos Ayres. Oficina quimica municipal.) WAGNER.

G. Patein, *Über die Verbindungen der Naphtole mit Antipyrin.* Von den Verbb. der Naphtole mit dem Antipyrin ist diejenige des α-Naphtols fl., des β-Naphtols fest. Letztere stellt man durch allmähliches Hinzufügen von 190 g Antipyrin in möglichst wenig W. gel. zu einer alkohol. Lösung (90° A.) von 150 g Naphtol; die Mischung wird mittels eines Pistills in einer Porzellanschale bis zur Bildung einer viskösen Fl. verrieben. Agitiert man weiter, so beginnt die Verb. von α-Naphtol u. Antipyrin auszukrystallisieren. Will man grofse Krystalle erhalten, so krystallisiert man die Verbb. aus h. 60%igem A. um. F. 82—83°, l. in A. u. Ä., zersetzlich in k. W. Der N-Bestimmung zufolge haben sich gleiche Mol. Antipyrin und Naphtol mit einander verbunden ohne Austritt von Wasser. (JPCh. [5.] **23.** 585—86. 15/6.) PROSKAUER.

Rozsnyai, *Zur Darstellung von Tinktura ferri formicic.* I. Man l. frisch gefälltes Eisenoxydhydrat, welches man sich durch Fällen von 150 Fe_2Cl_6-Lsg. (die man mit 600 eisgekühltem W. verd.) mit 100 Ammoniak herstellt, in 100 Acid. formicic. (D. 1,18), verd. mit 400 W. u. hierauf mit 500 Weingeist, läfst absetzen u. zieht nach 2—3 Wochen mittels eines Hebers ab. Es ist durchaus nötig, bei sehr niedriger Temperatur zu arbeiten, da man sonst ein nur teilweise l. $Fe_2(OH)_6$ erhält, und die Tinktura stets absetzt. Die gekühlten Lösungen werden unter fortwährendem Rühren in dünnem Strahl in ein grofses Gefäfs, welches 3000 g abgekochtes u. mit Eis gekühltes W. enthält, eingegossen u. der erhaltene Nd. so lange mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser keine Chlorrk. mehr giebt. Der Nd. wird gesammelt, auf dem Filter abtropfen gelassen u. so lange vorsichtig geprefst, bis er eine käsige Konsistenz angenommen hat. — II. Man neutralisiert Ameisensäure (D. 1,18) mit präzipitiertem $CaCO_3$, wobei man das Auskrystallisieren des sich bildenden Calciumformiates durch Eintauchen des Gefäfses in 30° w. W. und durch stetes Rühren zu behindern hat. Die Lsg. mischt man wieder unter Rühren mit 140 Liq. ferri sulfoxyd. (PH. UNGAR) in 300 W., worin man 25 Ameisensäure löste, u. filtriert, sobald sich das $CaSO_4$ vollkommen abgesetzt hat. Der Rückstand wird auf dem Filter mit 50%igem A. gewaschen, mit dem man die Lsg. auf 1000 ccm verd. — Die nach beiden Verfahren hergestellten Tinkturen enthalten ca. 3% ameisensaures Eisen. (Gyóg. Hetil. 1891. 293; SchwW. **29.** 244. 19/6.) PROSKAUER.

Karl Seubert, *Über basische Zinksulfite u. ihre Bestimmung in Verbandstoffen.* FR. T. HEUSTON u. CH. R. TICHBORNE empfehlen die mit Zinksulfit imprägnierte Gaze als einen Verbandstoff, dem neben stark antiseptischen Eigenschaften noch der Vorteil relativer Unschädlichkeit u. geringer Reizwirkung, sowie völliger Geruchlosigkeit zukommt. $ZnSO_3$ absorbiert begierig O, verhindert somit die Entw. O-verbrauchender Organismen, und das entstehende $ZnSO_4$ wirkt in bekannter Weise als mildes Adstringens u. Antisepticum. — Vf. studierte die Bildungsweisen des normalen und der basischen Zinksulfite und gelangte zu folgenden Resultaten: 1. Bringt man $ZnSO_4$ u. Na_2SO_3 (gleiche Moleküle) in normaler Lsg. in der Kälte zusammen, so fällt nach 15—20 Minuten $ZnSO_3.2H_2O$ ($2^1/_2 H_2O$?) aus, ebenso aus $^1/_{10}$ normalen Lösungen bei sehr niederer Temperatur nach längerer Zeit. — 2. Giefst man die normalen Lösungen beider Salze h. zusammen, so fällt fast momentan das basische

Sulfit $ZnSO_3.Zn(OH)_2.H_2O$ (genauer $8ZnSO_3.7Zn(OH)_2.7H_2O$) aus. — 3. Bringt man $^1/_{10}$ normale Lsgg. von $ZnSO_4$ und Na_2SO_3 bei mittlerer Temperatur oder in der Wärme zusammen, so fällt, ebenso wie beim Erhitzen von $ZnSO_3$-Lsgg. für sich, beim Verd. mit viel W. das basische Sulfit: $2ZnSO_3.3Zn(OH)_2$ (genauer $5ZnSO_3.8Zn(OH)_2$) als voluminöser Nd. aus, das dem gewöhnlichen basischen Zn-Carbonat, $2ZnCO_3.3Zn(OH)_2$, entspricht. Das normale u. das einfach basische Sulfit gehen bei andauerndem Sd. mit W. in dieses über.

Zinksulfit in Verbandstoffen. Man mifst oder wägt ein nicht zu kleines Stück der Gaze ab, zerschneidet es in fingerlange Streifen und bringt letztere in einem Becherglase mit 200—250 ccm W. zusammen, fügt Stärkelsg. hinzu u. etwas verd. HCl und titriert mit $^1/_{10}$ Normal-J-Lsg. auf Blaufärbung. — Die Probenahme geschieht am besten in der Weise, dafs man von verschiedenen Stellen der Gaze gröfsere Stücke abmifst u. wägt u. von diesen Proben schmälere Streifen abschneidet, mischt, wägt u. unters. — Die imprägnierte Gaze u. die verschiedenen Zn-Sulfite halten sich im trockenen Zustande an der Luft monatelang unverändert; beim Trocknen der feuchten Ndd. in der Wärme kann unter Bildung basischer Verbb. Abspaltung von SO_2 und sekundäre Bildung von Sulfat eintreten. (Ar. **229.** 316—28. [29/5.] Tübingen. Univ.-Labor.) HEFELMANN.

H. Solereder, *Beiträge zur Kenntnis neuer Drogen.* I. *Über eine aus den Samen von Swietenia humilis Zucc. bestehende Droge aus Mexiko.* Die Stammpflanze der Droge gehört den Meliaceen an und ist ein Baum von 20—30′ Höhe mit einer Stammdicke von 2′, dessen Holz an Härte dem Mahagoniholze gleichkommt. Die Frucht ist eine fünffächrige Kapsel von umgekehrt birnförmiger Gestalt u. trägt an der Spitze einen konischen Fortsatz. Die Samen sind geflügelt u. 8—9 cm lang. Mit der Spitze des messerförmig gestalteten, dicken u. schwammig brüchigen, langen Flügels sind dieselben an der Placenta befestigt, während die „eigentlichen Samenkörper“ in der Frucht nach unten schindelförmig übereinander gelagert sind, dabei von oben nach unten gröfser werdend. Ein Same wiegt im Mittel 0,5 g. Als Droge kommen in Mexiko nur die eigentlichen Samenkörper in den Handel. Vf. beschreibt deren Bau unter Bezugnahme auf makro- u. mikroskopische Abbildungen sehr eingehend. Der Same von Sw. humilis ist ebenso wie der von Sw. Mahagoni eiweifshaltig, was ZUCCARINI für erstere in Abrede stellt. Ob das Eiweifs Endosperm oder Perisperm ist, will Vf. nicht entscheiden; ein ähnlich zus. Eiweifs besitzt Cydonia vulgaris. (Ar. **229.** 249—58. [April] München. Bot. Labor. Univ.) HEFELMANN.

Rudolf Kürsten, *Über Rhizoma Pannae* (Aspidium athamanticum, KUNZE). Dasselbe dient den Kaffern im Infus oder in Pulverform als Bandwurmmittel. Unterm Mikr. bietet die Droge auf Quer- u. Längsschnitten, Parenchymzellen u. Fibrovasalstränge, grofse Ähnlichkeit mit Rhizoma Filicis. Die Intercellularräume sind bei Rh. Pannae selbst in der nächsten Nähe der Gefäfsbündel kleiner als bei Rh. Filicis. Im ganzen Parenchym zerstreut sind die Lücken zwischen den Zellen mit einem amorphen, rissig erscheinenden, gelbbraunen Sekret erfüllt. Die Drüsen des Pannarhizoms zeigen nach Gestalt, Farbe und Gröfse weitergehende Verschiedenheiten als die des Filixrhizoms. Wie Spirituspräparate von Filixrhizom häufig Nadeln von Filixsäure absetzen, so scheiden sich aus ebensolchen von Pannarhizom Krystalle einer neuen Säure, *Pannasäure*, $C_{11}H_{14}O_4$, aus. Durch Erschöpfung von 10 kg Rhizom mit 95%-igem A., Waschen des Alkoholrückstandes mit W., Ausäthern und Umkrystallisieren des Ätherrückstandes aus h. 50%-ig. A. u. Eg. erhielt Vf. 15 g Pannasäure. Sehr dünne, glänzende, rechteckige, linealförmige, lichtgelbe Prismen, die sich fettig anfühlen; F. 187—192° (Filixsäure 184,5°, resp. 179—180°). Bei 80° sublimieren die Krystalle merklich. Fast unl. in k., kl. in sd. W., ll. in starkem A., Ä. und h. Eg. Die alkoh. Lösung erzeugt auf der Zunge lange anhaltendes Brennen.

Alkalien lösen die Säure mit gelber Farbe, Säuren fällen die Säure aus dieser Lsg. als amorphen Nd., der nach dem Ausäthern wieder kryst. Pannasäure liefert. Fe_2Cl_6 färbt die alkoh. Lsg. dunkelgrün, konz. H_2SO_4 l. die Säure mit citronengelber Farbe. Erst beim Erwärmen der Lsg. tritt Isobuttersäuregeruch auf, bei Filixsäure schon in der Kälte. Konz. HNO_3 giebt in der Kälte keine Rk., beim Erwärmen blutrote Schm. (Filixsäure nicht). — Von Filixsäure unterscheidet sich Pannasäure wesentlich durch folgende Rkk.: 1. Pannasäure ist ll. in starkem A., Filixsäure fast unlöslich; 2. Pannasäure sublimiert bei 80°, Filixsäure bei 100° noch nicht. 3. Filixsäure spaltet schon beim Erhitzen mit W. unter Druck Isobuttersäure ab, Pannasäure erst beim Erhitzen mit HCl unter Druck. — Wenn Filixsäure nach GRABOWSKY als Dibutirylphloroglucin aufzufassen ist, so stellt Pannasäure vielleicht Monobutirylphloroglucin dar. (Ar. **229**. 258—64. [9/5.] Leipzig. Pharmakologisches Institut. Universität.) HEFELMANN.

Ernst Opitz, *Über das Fett und ein ätherisches Öl der Sabadillsamen.* 1. *Fett.* Dasselbe wird durch Erschöpfen der gemahlenen Samen mit PAe. u. Abdestillieren des PAe. in vacuo als flüssige, braungrüne, im durchfallenden Lichte rotbraune M. erhalten; es ist ll. in A., Ä. u. Bzl. u. riecht nach frischen Sabadillsamen. D. 0,953. Rk. neutral. Bei Dest. mit Dämpfen von W. geht ein äther. Öl von schwach saurer Rk. über, aus 2,2 kg 70 g. Die nach den bekannten Methoden der Fettanalyse ausgeführten Bestimmungen ergaben folgende Zus. des Fettes: 50,00% Ölsäure, 36,30% Palmitinsäure, 4,12% Cholesterin und 9,55% Glycerin. — 2. *Äther. Öl.* Der Gehalt des Samens an äther. Öl ist ein sehr wechselnder. Der Fettgehalt variiert nach den praktischen Erfahrungen des Großbetriebes von GEHE & Co. zwischen 9 u. 17%; der Ertrag an äther. Öl dürfte sich durchschnittlich auf 0,32% belaufen. Die äther. Öle verschiedenen technischen Ursprunges zeigten neutrale Rk. und D. 0,917, 0,902, 0,928 u. 0,908. Das äther. Öl erwies sich zus. aus unverseifbaren, aromatischen Anteilen, den Estern zweier Säuren und Aldehyden, nämlich aus Oxymyristinsäure, Veratrumsäure, beide verestert mit A., bez. Methylalkohol, Aldehyden der niederen Fettsäuren u. aus einem hochsiedenden Polyterpen, K. 220°, $[\alpha]_j = -6,05$. — Die von PELLETIER u. CAVENTOU gefundene flüchtige Sabadillsäure scheint ein Gemisch der Oxydationsprodd. der Aldehyde mit Spuren von Oxymyristin- u. Veratrumsäure zu sein, welche letzteren mit Wasserdämpfen flüchtig sind. — Die Ester der Veratrum- und Oxymyristinsäure zers. sich sehr leicht; schon bei längerem Aufbewahren der Samen geht die Zers. vor sich. Alter Samen verliert den Geruch, so daß äther. Öl, bez. flüchtige Ester durch Dest. mit Wasserdämpfen nicht mehr zu erhalten sind. 100 kg alter Sabadillsamen lieferte z. B. nur 12 g eines großenteils aus Fettsäuren und nur zu 25% aus unverseifbaren Anteilen bestehenden Körpers. Erst neutrales äther. Öl dissociierte sich beim Stehen in verschlossener Flasche schon, reagierte sauer u. schied Fettsäure in Nadeln ab. (Ar. **229**. 265—89. [9/5.] Leipzig. Pharmakol. Inst. Univ.) HEFELMANN.

Analytische Chemie.

H. Behrens, *Beiträge zur mikrochemischen Analyse.* (ChN. **63**. 293—94. 303—4. **64**. 5—6; C. **91**. I. 804). BODLÄNDER.

F. P. Treadwell, *Beitrag zur quantitativen Bestimmung des Schwefels.* Um den Schwefel solcher Sulfide, welche nicht in verd. Säuren l. sind, als H_2S abscheiden und bestimmen zu können, erhitzt Vf. das Sulfid mit überschüssigem Eisen in trockenem CO_2-Strome während 5—10 Minuten bei Dunkelrotglut. Man erhitzt in einem Glastiegel — 30 mm lang, 10 mm Durchmesser, aus Verbrennungsrohr herzustellen oder zu Frs. 30 für 100 St. von der Porzellanfabrik BAYEUX zu beziehen.

Das Erhitzen geschieht auf einem Stück ausgeschnittener Asbestpappe, man läfst im CO_2-Strome erkalten, zersetzt in einem Erlenmeyer von 400 ccm, der mit Hahntrichter u. Gasableitungsrohr versehen ist. Letzteres hat eine Kondensationskugel, oberhalb deren es unter 15° nach abwärts gebogen ist, so dafs sein unteres Ende tiefer liegt als der Boden des Kolbens. Durch das Ableitungsrohr wird der Apparat mit Wasserstoff gefüllt u. dann mit zwei FRESENIUS-VOLHARD'schen Absorptionsgefäfsen verbunden, deren erstes 50 ccm reinstes 2%iges H_2O_2 u. 10 ccm $^2/_1$N.-NH_3, deren zweites 10 ccm $^2/_1$N.-NH_3 enthält. Zur Zersetzung dienen 100 ccm ausgekochte Salzsäure (1 : 5), nach Beendigung des Versuches leitet man wieder Wasserstoff durch.

Der Inhalt der Absorptionsgefäfse wird in einem Becherglase $^1/_4$ Stunde gekocht, mit Salzsäure zur Abscheidung von Kieselsäure verdampft. gel. u. mit $BaCl_2$ gefällt. Als Eisen verwendet man Ferrum reductum, das vorher im Wasserstoffstrome ausgeglüht u. dessen S-Gehalt durch einen blinden Vers. bestimmt wird. Die Resultate sind genau, doch ist zu bemerken, dafs auch Sulfate reduziert werden, und zwar — wenigstens bei $BaSO_4$ — unvollkommen. As entweicht bei dem Verfahren als AsH_3 u. wird nach dem Verlassen der Absorptionsgefäfse durch ammoniakalische Ag-Lsg. aufgefangen. (B. **24**. 1937—41. 22/6. [27/5.] Zürich. Analyt. Lab. d. Polyt.) WGR.

Lyman F. Kebler, *Notiz über die Bestimmung des Stickstoffs in Nitraten nach der Kjeldahl'schen Methode.* Wenn man für die Stickstoffbestimmung die H_2SO_4 zu solchen Substanzen zusetzt, in denen sich auch Nitrate befinden, so entwickelt sich eine kleine Menge HNO_3, u. um so mehr, je konzentrierter die Nitratlsg. ist, u. je langsamer der Zusatz der H_2SO_4 erfolgt. Es ist deshalb vorteilhaft, die H_2SO_4 schnell zuzufügen. — Das Ende des Kühlers mufs bei der Dest. in die Fl. tauchen, damit kein NH_3 verloren geht. — Die Zufügung von Metall oder Metalloxyd beschleunigt die Oxydation der organischen Substanz wesentlich. (JACh. **5**. Nr. 5; ChN. **63**. 302—3.) BODLÄNDER.

G. Harrow, *Eine rasche Methode zur Bestimmung der Nitrate in Trinkwässern.* (JCh. **59**. 320—23. — C. **91**. I. 1096.) ARENDT.

L. Rürup, *Zur Kohlenstoffbestimmung in Eisen und Stahl.* Im Anschlufs an die Mitteilung von O. VOGEL weist der Verfasser darauf hin, dafs bei der volumetrischen Methode der Kohlenstoffbestimmung im Stahl und Eisen eine Temperaturerhöhung von 1—2° Unterschiede von 0,02—0,03% bewirkt. In derselben Zeit — $^3/_4$ Stunden — ausführbar wie die volumetrische Methode ist des Vfs. Modifikation der JÜPTNER'schen Methode (**91**. I. 240), nach welcher acht Bestimmungen des gleichen Materials mit einem gröfsten Unterschiede von 0,01% ausgeführt wurden, während bei der volumetrischen Methode fünf Analysen einen gröfsten Unterschied von 0,024% aufwiesen. Die Verbrennung im Sauerstoffstrome gab bei vierstündiger Ausführungszeit in drei Analysen einen gröfsten Unterschied von 0,004%, die Kupferammoniumchloridmethode bei 12 Stunden Zeitaufwand in sechs Analysen von 0,09%, die eine Stunde beanspruchende kolorimetrische Methode in drei Analysen von 0,008%. (St. **11**. 581. Mühlheim a. Rh.) BODLÄNDER.

F. Mylius u. **F. Förster**, *Über die Bestimmung kleiner Mengen von Alkali und die Erkennung der Neutralität des Wassers.* Behufs Feststellung der Alkalimengen, welche Glasgefäfsen durch Fll. entzogen werden, haben Vff. eine alkalimetrische Methode von hoher Empfindlichkeit ausgearbeitet. Über die Verwendung zur Prüfung von Gläsern berichten sie a. a. O.

Die Vff. titrieren mit $^1/_{1000}$ Normallösungen, der Schwerpunkt der Methode liegt im Indikator. Als solcher wird verwendet je 20 ccm einer äther. Jodeosinlösung, welche im Liter 2 mg enthält. Das käufliche Jodeosin wird zunächst in wässerigem Ä. gel., mit verd. NaOH ausgeschüttelt u. aus der wss. Lsg. durch konz. NaOH als

ziegelrotes Na-Salz gefällt. Dies wird aus h. A. umkrystallisiert und in wss. Lsg. durch HCl zersetzt. Als Indikator direkt der Fl. zugesetzt, ist Jodeosin nicht verwendbar, da der Farbenübergang zu langsam erfolgt. Arbeitet man mit äther. Eosinlsg., so geht beim geringsten Säureüberschuſs alles Jodeosin in die äther. Schicht u. die wss. Schicht erscheint fast farblos. Kohlensäure hat auf die Titration mit $^1/_{1000}$-Normalalkali bei Anwendung von äther. Jodeosinlsg. nur geringen Einfluſs. Die Methode läſst sich verwenden zur Bestimmung der in Wässern gelösten Carbonate (gebundene Kohlensäure), der Löslichkeit des $CaCO_3$ in reinem W. (gefunden 31 mg in 1 l nach 7 Tagen), der Zers. neutraler Ammonsalze beim Kochen der Lsg. u. zur Bestimmung der Neutralität von Salzen. Reines NaCl (Kahlbaum) enthielt 0,0008% freie Salzsäure, nach dem Glühen etwa 0,001% freies Alkali, käufliches, anscheinend reines K_2SO_4 zeigte deutlich alkalische Rk. Lsgg. von Zn, Mg, Cd, Mn, Ni u. Co können leicht mit Hilfe äther. Jodeosinlsg. neutralisiert werden, die Oxydsalze von Fe, Al, Cr, reagieren wie freie Säuren. Blei u. Silber liefern mit Jodeosin unl. violette Salze, wodurch die Anwendung bei diesen Salzen erschwert wird. Schwache Säuren lassen sich nicht mit Jodeosin titrieren.

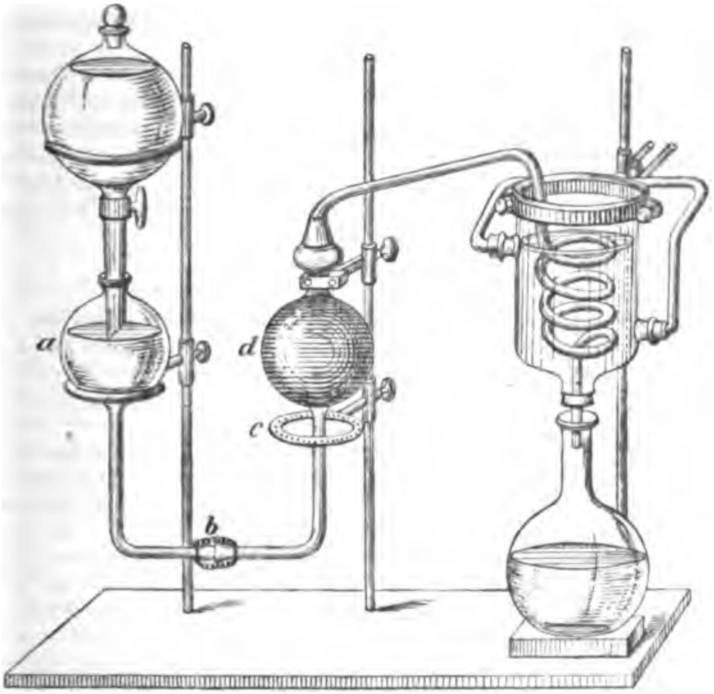


Fig. 15.

Vff. besprechen weiter eine kolorimetrische Alkalibestimmung. Schüttelt man nämlich eine Alkalilsg. mit äther. Jodeosinlsg., so färbt sich erstere nach Maſsgabe des in ihr enthaltenen Alkalis. Man bedarf dazu äther. Jodeosinlsg., die man durch L. von 0,1 g von nach oben gegebener Vorschrift gereinigtem Farbstoff in 1 l wss. Ä. erhält, die Lsg. erfolgt erst nach einigen Stunden. Der A. muſs zuvor mit verd. NaOH und nachmals mit W. gut durchgeschüttelt sein, um alle Säure aus ihm zu entfernen. Die alkalische Jodeosinlsg., welche als Vergleichsflüssigkeit dient, stellt

man durch L. von 0,01 g Jodeosin in 0,4 ccm $^1/_{10}$N.-NaOH und Verdünnen zum Liter dar. In braunen Flaschen ist die Lsg. wochenlang haltbar. Weiter hat man „neutrales" Wasser nötig. So bezeichnen die Vff. ein W., von dem 100 ccm bei der Eosinprüfung eine Rötung zeigen, wie sie 5,65 ccm der alkalischen Jodeosinlsg. entspricht. Man erhält neutrales W. durch Neutralisation von destilliertem W. mit H_2SO_4 (1 l gebraucht 0,5—1,0 mg H_2SO_4) oder durch Destillation in dem Apparat (Fig. 15). Aus der Glaskugel *a* fließt W. durch das Platinrohr *bc* in die 200 ccm fassende, durch einen Ringbrenner geheizte Platinkugel *d* und destilliert durch das ebenfalls aus Platin bestehende Kühlrohr ab. Um Ammon zurückzuhalten, bringt man in die Pt-Kugel 0,05 g H_2SO_4, diese Menge genügt für mehrere Liter.

Zur Ausführung der kolorimetrischen Bestimmungen schüttelt man in einem kugeligen Scheidetrichter von 150 ccm Inhalt 100 ccm der zu prüfenden Fl. mit 20 ccm äther. Jodeosinlsg. kräftig um, läßt die wss. Schicht in einen zweiten Scheidetrichter u. schüttelt mit 10 ccm wss. Ä. Alsdann vergleicht man, zweckmäßig im Wolff'schen Kolorimeter, mit einer verd. alkal. Jodeosinlsg. Am besten eignen sich zum Vergleich Lsgg., deren Färbung 5—20 ccm der Urlsg. in 100 ccm verd. Lsg. entspricht, es muß die zu analysierende Fl. deshalb oft verd. werden, wobei zu bemerken ist, daß ihr Volum infolge Aufnahme von Ä. nach dem Schütteln statt 100 ccm nun 110 ccm beträgt.

Zur Berechnung der Bestimmungen ist es nötig, die aus der beobacheten Rotfärbung direkt berechnete Menge Alkali noch mit einem empirischen Faktor zu multiplizieren, da sowohl die wss. Lsg. etwas freies — ebenfalls mitfärbendes — Jodeosin enthält, als auch die Eosinsalze infolge hydrolytischer Spaltung Eosin an den Ä. abgeben. Letzterer Einfluß ist größer, man findet also zu wenig Alkali u. muß etwa mit 1,38 multiplizieren. Thatsächlich entspricht 1 ccm der alkal. Eosinlsg. — von der Gesamtzahl ist zunächst 5,6 als Wasserwert abzuziehen —

0,00102 mg Na_2O	0,00056 mg NH_3
0,00154 „ K_2O	0,00189 „ CaO.

Man habe z. B. verbraucht 45 ccm Jodeosinlsg. Hiervon ab 5,6 ccm Eosinwert des Wassers bleibt 39,4 ccm. Wäre nun alles Alkali als neutrales eosinsaures Na in der Lsg., so wäre 139,4 × 0,00074 Na_2O in der Lsg., da aber 1 ccm dem 1,38-fachen, also 0,00102 mg Na_2O entspricht, so findet man 39,4 × 0,00102 mg = 0,0400 mg Na_2O.

Um den Einfluß der Kohlensäure festzustellen, wurde neutrales W. mit CO_2 gesättigt (0,9 g im Liter), in verschiedenen Verhältnissen mit neutralem W. verd. und mit Jodeosin titriert. 0,05 mg Na_2O in 100 ccm W., welche 55 ccm alkal. Jodeosinlsg. gebrauchten bei Anwesenheit von:

9,7	Äquivalenten	CO_2	52,3	ccm	Eosinlösung
16	„	„	49	„	„
27	„	„	42,8	„	„
128	„	„	27,3	„	„

Es hat also mäßiger CO_2-Überschuß keinen nennenswerten Einfluß.

Die Methode gestattet, NH_3 quantitativ mit einiger Schärfe noch zu bestimmen in solchen Verdd., bei welchen mit Nessler's Reagens kaum noch qualitativ NH_3 gefunden wird. Kahlbaum'sches destilliertes W. gab mit NaOH destilliert, pro Liter Destillat 0,0274 mg NH_3. Sie ermöglicht ferner die Bestimmung des von Glasgefäßen an die in ihnen aufbewahrten Fll. abgegebenen Mengen Alkali — z. B. wurde gefunden in 100 ccm W. nach:

1 Tag	0,0094 mg Na_2O
3 Tagen	0,017 mg Na_2O,
8 Tagen	0,027 mg Na_2O,

— u. auch die Zersetzbarkeit der Mineralien — z. B. Feldspate — durch W. (B. **24.** 1482—98. 25/5. [27/4.] Charlottenburg. Phys.-techn. Reichsanstalt.) WAGNER.

H. Rubricius, *Bestimmung von Mangan in Eisen u. Stahl.* Mit Bezug auf die Mitt. RÜRUP's (**91.** I. 470) berichtet Vf. über die folgende, schon seit Monaten mit Erfolg durchgeführte Methode, wobei er bemerkt, daſs die der Arbeit RÜRUPS vom Ref. angefügte Bemerkung, das schwere Erkennen des Endpunktes der Rk. betr., nicht ganz richtig ist, sondern daſs im Gegenteile bei korrektem Arbeiten der Chamäleontitrierung die Rosafärbung sehr scharf sichtbar ist. 10 g Substanz werden in möglichst wenig HCl gelöst (50 ccm bei D. 1,15), die Lsg. verdünnt, in einen $^1/_2$ Literkolben filtriert u. bis zur Marke aufgefüllt. 100 ccm (= 2 g Substanz) werden abpipettiert in einem ziemlich hohen, ca. 1 l fassenden Becher mit Salpetersäure oxydiert und nun nach dem Erkalten u. Verdünnen auf 600—700 ccm mit Soda nahezu neutralisiert. Nun erfolgt die Fällung des Eisens mit aufgeschlämmtem Zinkoxyd u. Zusatz von 2—3 g Magnesiumsulfat, was viel billiger ist als das von MOLDENHAUER vorgeschlagene Ammonsulfat. Sodann wird bis nahe zur Kochhitze erwärmt u. mit Chamäleonlsg. titriert. Der Endpunkt der Rk. ist sehr scharf, ist jedoch erst dann eingetreten, wenn nach kräftigem Umrühren (mit Hilfe eines an seinem Ende mit Kautschuk überzogenen Glasstabes) bleibende Rötung eintritt. Die Methode ist, inbegriffen die Lsg. des Eisens, in $1^1/_2$—2 Stunden durchzuführen. Hauptsache ist gute Oxydation und kein zu groſser Überschuſs an Zinkoxyd. Zu Beginn der Titrierung wird die überstehende klare Fl. bräunlich, dann immer heller, bis endlich am Ende der Titrierung die Rosafärbung unbeeinträchtigt eintritt, da das Absetzen des Nd. bei obiger Verdünnung gut erfolgt. Die einzige Fehlerquelle der Methode besteht darin, daſs infolge des relativ gröſseren Flüssigkeitsquantums ein geringes Plus der Titrationsflüssigkeit benötigt wird, das sich bei ungefähr $^1/_{10}$ Normal-Chamäleonlösung in den $^1/_{10}$ ccm bewegt. Vf. teilt zum Schlusse Beleganalysen mit. (ChZ. **15.** 882. 24/6.) SACHSSE.

H. Elion, *Die Bestimmung von Maltose, Dextrose und Dextrin in Bierwürze u. Bier mittels Reinkulturen von Gärungsorganismen.* Unter Anknüpfung an die Arbeit von A. BAU (**90.** II. 361. 863) kommt Vf. noch einmal auf seine Maltosebest. in Bier und Bierwürze (**90.** II. 182) zurück, bei welcher Gelegenheit er nachgewiesen hat, daſs unter den dort angegebenen Bedingungen die Maltose völlig vergärt, u. der vergorene Zucker fast ausschlieſslich aus Maltose besteht. Letzteres schloſs Vf. daraus, daſs das Reduktionsvermögen u. die mit HCl gebildete Dextrose des durch Gärung verschwundenen Zuckers fast der Maltose entsprach, u. demzufolge bei den von ihm unters. Würzen der durch Gärung verschwundene Stoff fast ausschlieſslich aus Maltose bestehen muſste. Vf. ergänzt dies dahin, daſs hiermit nicht absolut reine Maltose gemeint sei, da auch kleine Mengen anderer Zuckerarten sich darunter befinden können, sondern nur das Gewicht des gärungsfähigen Zuckers überhaupt, was für die Praxis die gröſste Bedeutung habe. BAU, welcher statt des Saccharomyces cerevisiae den S. apiculatus anwandte, kam zu anderen Resultaten wie der Vf. Letzterer erklärt die Differenzen daraus, daſs für den Sacch. apicul. die Gärkraft noch nicht genügend erforscht sei u. daher quant. Zuckerbestimmungen mit dieser Saccharomycesart noch nicht als zuverlässig angesehen werden dürfen. Die von HANSEN veröffentlichten Versuche nämlich mit S. apicul. beweisen, daſs unter noch nicht bekannten Bedingungen sogar mit unzweifelhaft gärungsfähigem Zucker u. mit Benutzung einer Nährlösung die Gärung gehemmt werden konnte. (CBk. **9.** 525—28. [März.] Rotterdam.) PROSKAUER.

Frank T. Shutt, *Die Babcock-Methode zur Bestimmung des Fettes in der Milch.* Es wurden nach der von BABCOCK empfohlenen Methode (**90.** II. 223) zur raschen Bestimmung des Fettgehaltes in der Milch 32 Milchproben doppelt untersucht, und die erhaltenen Zahlen wurden mit den gewichtsanalytisch gewonnenen verglichen.

Die Zahlen nach der BABCOCK'schen Methode wichen zweimal um 0,3%, zweimal um 0,2%, 14mal um 0,1% u. 13mal gar nicht voneinander ab, und von den gewichtsanalytischen Zahlen dreimal um 0,25%, sonst um 0,1—0,2%. Der Vf. empfiehlt deshalb angelegentlich die BABCOCK'sche Methode, für deren bessere Ausführung er einige Einzelheiten angiebt. (ChN. **64**. 3—4.) BODLÄNDER.

Tommaso Ciharomonte, *Bestimmung des Gerbstoffes im Weine.* Die officinell vorgeschriebene Methode ist die kombinierte Methode LÖWENTHAL-CARPENÉ u. besteht in der Fällung des Tannins mittels ammoniakalischem Zinkacetats u. in der Oxydation des Tannins durch Permanganat bei Ggw. von Indigcarmin. Vf. hat nun geprüft, welchen Einflufs die Menge des Ammoniaks hierbei ausübt, und ob dieses oxydierend u. l. wirkt, u. welchen Einflufs die Menge des Zinkacetats u. die Art der Fällung hat. Im ganzen lassen die Resultate erkennen, dafs man zwar bei genauer Ausführung vergleichbare Resultate erhält, dafs aber eine genaue Methode zur Ausführung der Tanninbestimmungen immer noch ein Desiderat ist. (Staz. **20**. 337 bis 350. April.) SACHSSE.

R. L. Whiteley und **J. T. Wood**, *Notiz über die Löwenthal'sche Methode der Gerbstoffuntersuchung.* Die Resultate werden um so höher, je verdünnter die Lsg. des Gerbstoffs ist, und es empfiehlt sich deshalb, mit konzentrierteren Lsgg. zu arbeiten, bei denen die Ergebnisse der Analyse weit weniger voneinander abweichen. (JSI. **10**. 523. Nottingham Section. [7/5.*].) BODLÄNDER.

G. König, *Die besten Methoden zur Untersuchung der Nahrungsmittel.* (Forts. von **91**. II. 94.) Vf. bespricht die Bestimmung der org. Substanz, der HNO_2, des NH_3 u. den Nachweis von H_2S, leimartigen Substanzen u. Schwermetallen in Trinkwässern. — Zum *Nachweis leimartiger Substanzen* versetzt man 200 ccm W. mit 10 ccm einer Lsg. von 1 Tannin in 4 Tln. (1 + 3) verd. A. in einem verschliefsbaren Cylinder. Die Mischung bleibt bei Abwesenheit leimartiger Substanzen wenigstens 5—6 Stdn. klar, bei Ggw. von solcher bilden sich graue, gelatinöse Flocken. (PRu. **30**. 321 bis 328.) HEFELMANN.

G. König, *Die besten Methoden zur Untersuchung der Nahrungsmittel.* Nach Besprechung der Härtebestimmung im W. mittels WILSON'scher Seifenlsg. giebt Vf. in aller Kürze Normen zur Beurteilung der Brauchbarkeit eines Trinkwassers an, um dann zur Analyse der Milch überzugehen. (PRu. **30**. 337—43.) HEFELMANN.

F. Regelsberger, *Zur Wertbestimmung des Aluminiums u. seiner Legierungen.* Dem Techniker bieten schon wenige Merkmale, wie Farbe, Verhalten beim Schlagen mit dem Hammer, beim Durchhauen mit dem Meifsel u. a. einen Schlufs auf die Güte des Al, bezw. auf die Art u. Menge der darin enthaltenen Verunreinigungen. Im allgemeinen haben die technischen Erfahrungen gelehrt, dafs ein Metall mit 98% Al, in dem der Gehalt an Si den Gehalt an Fe übersteigt, bei welchem aber andere Verunreinigungen aber nur in Mengen unter 0,1% vorhanden sind, für alle jene technischen Zwecke noch brauchbar ist, bei denen es vor allem auf Streckbarkeit und Walzbarkeit ankommt.

Analysengang. Die Analysenprobe entnimmt man durch Zerhauen des plattgehämmerten Metalls mit scharfem Meifsel auf untergelegtem Al-Blech oder durch Zerschneiden mit der Blechscheere.

1. *Si.* 2—4 g Schnitzel überdeckt man in geräumiger Pt-Schale mit 13—25 g reinem KOH u. 50 ccm h. W. u. bedeckt die Pt-Schale, bis die heftige Rk. vorüber ist; darauf erwärmt man bis zur völligen Lsg., neutralisiert die Lsg. mit HCl, verdampft zur Trockne. Den geglühten u. gewogenen Nd. prüfe man mit HF.

2. *Fe.* 3 g Schnitzel werden im 500 ccm-Kolben mit 50 ccm 40%ig. KOH-Lsg. übergossen, die Lsg. durch Erwärmen beschleunigt; dann setzt man unter starkem Umschütteln 200 ccm verd. H_2SO_4 (D. 1,16) hinzu, kocht bis zur Klärung, kühlt kurze Zeit ab u. titriert das FeO mittels $KMnO_4$.

3. *Al.* 2 g Schnitzel werden in der Lsg. von 12 g KOH gel., zu 200 ccm aufgefüllt, 50 ccm klare Lsg. mit ca. 20 g NH_4NO_3 gekocht, anfangs ohne Saugen, auf dem Saugfilter abfiltriert, gut ausgewaschen, dann geglüht und gewogen. Der Nd. wird dann fein gepulvert u. nach nochmaligem Glühen u. Erkalten ein bestimmter Teil zur etwaigen Bestimmung von mitgefälltem Alkali mit W. ausgekocht, ein anderer Teil im geräumigen Pt-Tiegel mit wasserfreiem $KHSO_4$ geschm. Im letzteren Falle bleibt die mitgefällte SiO_2 bei Aufnahme der Schm. mit W. ungel. zurück. — Titrimetrische Methoden liefern zweifelhafte Resultate, am besten arbeitet noch das Verfahren mit Phosphat- u. Uranlsg., bei denen man eine Genauigkeit bis ± 0,02% Al erreichen kann. — Zur Prüfung auf andere Metalle dient die saure Lsg. von 1 oder die alkal. Lsg. aus 3. — Bei Verss. zur Abkürzung der Si-Bestimmung hat sich gezeigt, dafs der nach dem Lösen in HCl ohne vorheriges Eindampfen erhaltene Rückstand, der geglüht Si, SiO_2 u. Fe_2O_3 fast genau dem im Metall wirklich vorhandenen Si entspricht, so dafs man diesen Rückstand ohne weitere Reinigung direkt wägen u. als Si berechnen kann. Nur bei hohem Si-Gehalte ist das Verfahren unstatthaft.

4. *Legierungen.* Kupferaluminium läfst bei Einw. von KOH-Lsg. alles Cu und Fe im Rückstande, Al u. Si werden gel.; ebenso verhält sich Nickelaluminium und Silberaluminium. Bei letzterem l. man besser mit Königswasser, wobei Ag und Si zurückbleiben.

Si kommt im Al wenigstens in zwei Verbindungsformen vor, wie der Rückstand der HCl-Lsg. schon zeigt, in dem sich neben schwarzen, glänzenden Nädelchen von Si noch SiO_2 vorfindet. Die Menge des in jeder Form auftretenden Si läfst sich wie folgt berechnen. Der in HCl unl. Rückstand habe geglüht das Gewicht $p = xSi + ySiO_2 + zFe_2O_3$, nach dem Schm. mit $NaKCO_3$ u. Eindampfen mit HCl ergiebt der neue Rückstand das Gewicht q des gesamten Si als SiO_2; aus dem Filtrat findet man $z(Fe_2O_3)$. Zieht man z von p ab u. bildet die Differenz $\Delta = q-(p-z)$, so giebt diese die O-Menge an, welche zur Umwandlung von Si in SiO_2 nötig war. Aus der Gleichung: $\Delta : x = 32 : 28$ berechnet sich dann die Menge des nicht oxydierten (graphitischen) Si u. daraus die Menge des chem. gebund. Si. In drei Al-Sorten fand Vf.: I. 1,02% geb. Si; 1,40 graphit. Si; II. 0,82% geb. Si; 1,09% graphit. Si; III. 0,49% geb. Si u. 0,07% graphit. Si. Die Bestimmung aus der HCl-Lsg. mit oder ohne Eindampfen gab nahezu dieselben Werte wie diejenige aus der Königswasserlsg. nach dem Eindampfen. (ZAng. 1891. 360—63.) HEFELMANN.

A. J. Ferreira da Silva, *Gelbes Quecksilberoxyd in der Weinanalyse.* Zum Nachweise von Teerfarbstoffen, zumal von Fuchsin, im Wein, hatten W. FRESENIUS u. B. HAAS (**91.** I. 246) die Probe von CAZENEUVE mit gelbem HgO für zulässig erklärt. Vf. erwähnt, dafs er schon 1887 gezeigt habe, wie unsicher diese Probe bei gewissen, stark gefärbten portugiesischen Naturweinen sei. Diese werden durch HgO in frisch gefälltem Zustande nicht entfärbt. PORTES, HERZ u. BLAREZ verzeichneten ähnliche Beobachtungen bei anderen Weinen, MONAVON dagegen fand stets eine völlige Entfärbung bei natürlichen Weinen (2—3 cg HgO auf 10 ccm), wenn das Gemisch 5—6 Sekunden auf 100° erhitzt wurde. Vf. verbrauchte bei einem stark gefärbten Duroweine (260° Salleron) 5 g HgO auf 10 ccm zur Entfärbung u. nahm keinen besseren Erfolg beim Kochen wahr. Auch durch Fällen mit $MgSO_4$ und NaOH nach JOSEF HERZ gelangte Vf. nicht zum Ziele. — Zur Unterscheidung des Weinfarbstoffes von verschiedenen Teerfarbstoffen verfährt man häufig folgendermafsen. Man giebt zum filtrierten Weine einige Tropfen NH_3, Naturweinfarbstoff nimmt eine grüne oder grünliche Farbe an, Säurefuchsin wird entfärbt oder gelb gefärbt. Bei Farbstoffgemischen aus beiden ist diese Vorprobe ohne Wert. Verf. empfiehlt, die einzelnen Farbstoffe von Weinen verschiedenen Alters, verschiedener Rebsorten, Provenienz u. Lage zuvörderst genau zu studieren u. sich nicht auf qua-

litative Rkk., wie die CAZENEUVE'sche, unbedingt zu verlassen. (RFa. 4. 189—90. Porto. Städt. Labor.) HEFELMANN.

Carl Mangold, *Analyse des Bienenwachses.* Eine Verfälschung des Wachses mit weniger als 6% Ceresin oder Paraffin läfst sich weder nach der v. HÜBL'schen, noch nach der jüngst vom Vf. und BENEDIKT (**91**. I. 847) angegebenen Methode sicher nachweisen. Vf. unterwarf das von A. u. P. BUISINE (**90**. II. 220) angewandte Verfahren einer Nachprüfung, u. fand dasselbe als vorzüglich geeignet zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe. Letztere verbindet man, wie schon A. u. P. BUISINE angegeben, zweckmäfsig mit der Bestimmung der Fettalkohole im Wachs u. verfährt wie folgt: Es werden 2—10 g Wachs geschmolzen u. mit Kalikalk unter Umrühren verseift. Die Seife wird nach dem Erstarren pulverisiert u. mit der dreifachen Menge Kalikalk innig vermischt, die Mischung in einer starkwandigen, unten birnenförmig aufgeblasenen Eprouvette bei 250° in einem mit Thermometer, Thermoregulator u. Kondensationsrohr versehenen Hg-Bade 3 Stdn. lang erhitzt (BUISINE 2 Stdn.). Die Eprouvette ist durch eine in den Stopfen eingesetzte Kapillare mit einer HOFMANN'schen U-Bürette verbunden, in welcher der entw. H aufgefangen wird. Vf. erhielt etwas niedrigere Zahlen als A. u. P. BUISINE.

Kohlenwasserstoffbestimmung. Nachdem das H-Volum konstant geworden ist (nach 3 Stdn.) läfst man die Eprouvette völlig erkalten, zerschlägt dieselbe, pulverisiert die fest gebackene M. für sich, darauf die Eprouvette u. zieht die ganze M. mehrere Stunden mit PAe. aus. Man destilliert hierauf den PAe. ab u. trocknet die KW-stoffe bei 110°. — Der Gehalt an KW-stoffen bei reinem Wachs schwankte zwischen 12,5 u. 14%, übereinstimmend mit den Angaben von A. u. P. BUISINE, entgegen denjenigen von SCHWALB (A. **235**. 149), der ca. 6% fand. Nur ein Marokkowachs ergab 11,02% u. ein Mogadorwachs 11,40%.

Ist k der KW-stoffgehalt des reinen Wachses, K der gefundene KW-stoffgehalt eines Gemisches, so ergiebt sich der Ceresinzusatz C nach der Formel:

$$C = [100 (K-k)] : [100-k].$$

Nimmt man k im Mittel zu 13,5% an, so wird $C = (100\,K-1350):86,5$.

Als Vf. neben den KW-stoffen auch die Säurezahlen des gelben Wachses u. die Gesamtsäurezahlen des aufgeschlossenen Wachses ermittelte, fand Vf., dafs diese Zahlen nicht so konstant sind, als man früher vermutete. Die Säurezahlen variierten zwischen 18,26 u. 23,04, die Gesamtsäurezahlen zwischen 87,69 u. 99,90. — Kennt man den Ceresingehalt C eines Gemisches u. die Gesamtsäurezahl S desselben, so berechnet sich die Gesamtsäurezahl des zur Mischung verwendeten Bienenwachses Sm nach der Formel $Sm = 100\,S:(100-C)$. — Zwei vermutlich auf natürlichem Wege gebleichte, rein weifse Wachse lieferten zwar etwas niedrigere Zahlen für KW-stoffe, im übrigen aber mit gelbem Wachs übereinstimmende Zahlen (vgl. A. und P. BUISINE, **90**. II. 934); zwei vermutlich chemisch gebleichte Wachse dagegen zeigten anomale Zahlen. — Die Unterss. von weifsem Wachs werden fortgesetzt. (ChZ. **15**. 799—800.) HEFELMANN.

H. O. G. Ellinger, *Optische Untersuchungen von Butterfett.* Vf. hat mit Hilfe des Oleorefraktometers von AMAGAT u. JEAN 510 Proben reiner *dänischer Naturbutter* untersucht. Dieselben waren in folgenden Zeiträumen erzeugt: A Februar bis Juni (incl.), B September—Oktober, C November, D Dezember. Die Mittelzahlen der Ablesungen waren für die vier Zeiträume:

A	B	C	D
30,5°	27°	30,5°	33°.

Das Brechungsvermögen nimmt demnach im Herbst zu. Naturbutter variiert von 37°—23°, doch zeigt sie sehr selten über 35°; werden die Herbstmonate nicht in Rechnung gestellt, so betrug die kleinste Ablesung 27°.

Margarine zeigt je nach ihrem Gehalte an Naturbutter ein verschiedenes Brechungsvermögen; solche mit angeblich 0,5 Butterfett ergab —8°. — Vermischt man Naturbutter von 35° zu gleichen Teilen mit solcher Margarine, so zeigt das Mischprod. 21,5°, d. h. eine unter der niedrigsten Grenze der Naturbutter (23°) stehende Zahl. Das Verfahren gestattet, einen Zusatz von 45% Margarine nachzuweisen. Butter, welche im letzten Teile u. in der ersten Hälfte des Jahres erzeugt worden ist, kann höchstens mit 30% der genannten Margarine vermischt werden, ohne daſs man dies oleorefraktometrisch nachweisen kann. (Tidskr. for Phys. og Chem. 1891. 102; ChZ. **15**. Rep. 165.) HEFELMANN.

Vivian B. Lewes, *Die Analyse der Leuchtgase.* Eine wesentliche Fehlerquelle der Leuchtgasanalyse nach den gebräuchlichen Methoden besteht darin, daſs die höheren gesättigten KW-stoffe, namentlich Äthan, Propan und Butan, die im Gase enthalten sind, nicht berücksichtigt werden. Sie werden durch die üblichen Absorptionsmittel, z. B. Nordhäuser Schwefelsäure, nicht absorbiert; bei der Explosion entsteht aus ihnen CO_2, die bei der Berechnung als aus Methan entstanden betrachtet wird, u. dadurch erscheint der Betrag an CH_4 zu groſs, der an Wasserstoff zu gering. Zur Absorption der höheren KW-stoffe benutzt der Vf. Paraffinöl, welches durch einstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade von allen flüchtigen Bestandteilen befreit ist. Dasselbe absorbiert, 10 Minuten mit Äthan geschüttelt, dasselbe vollkommen u. vom Methan 64,2%. Zur Explosion mit überschüssigem Sauerstoff gelangt das Gas nach der Absorption von CO_2, O_2, ungesättigten KW-stoffen, CO und den höheren gesättigten KW-stoffen.

Die ungesättigten KW-stoffe werden am vollkommensten und schnellsten durch eine gesättigte Lsg. von KBr, die mit Brom gesättigt u. auf das Doppelte verdünnt wird, absorbiert; diese Fl. absorbiert keine gesättigten KW-stoffe u. kein CO.

Bei der Unters. von Leuchtgas werden die Bestandteile in folgender Reihenfolge absorbiert: 1. CO_2 u. H_2S durch 10 Minuten langes Schütteln mit einer 20%-igen Lsg. von NaOH. 2. *Sauerstoff* durch 20 Minuten langes Schütteln mit einer Lsg. von 10 g Pyrogallussäure in 150 ccm 20%-iger NaOH. Die Lsg. darf nicht frisch bereitet angewendet werden, sondern erst nach einigen Stunden; auch darf sie noch nicht öfter als 3—4-mal benutzt worden sein; weil sie nach Absorption von viel Sauerstoff CO abgiebt. 3. Die *ungesättigten KW-stoffe* durch 15 Minuten langes Schütteln mit der Brombromkaliumlsg. 4. *CO* durch 20—30 Min. langes Schütteln mit einer gesättigten sauren Kupferchlorürlsg. Diese Bestimmung ist die ungenaueste, weil etwas CO unabsorbiert bleibt. Die Lsg. darf zur Absorption von CO aus einem Gase, das 20% davon enthält, nicht öfter als zweimal, aus Leuchtgas nicht öfter als viermal benutzt werden. 5. Die *gesättigten KW-stoffe* durch 30 Min. lange Berührung mit Paraffinöl. 6. Nachher wird das Gas mit Sauerstoff in geringem Überschuſs gemischt u. unter schwach vermindertem Druck explodiert. Die gebildete CO_2 wird absorbiert und aus der Menge des absorbierten Gases wird die Menge des *Methans* berechnet. 7. Eine besondere Gasmenge wird mit Sauerstoff im Überschuſs gemischt u. zur Explosion gebracht; darauf wird das verbleibende Gemenge mit stark alkal. Pyrogallussäurelsg. 20 Minuten in Berührung gebracht u. das nicht absorbierte wird als *Stickstoff* bestimmt. Die Menge des *Wasserstoffes* ergiebt sich dann aus der Differenz. Um noch besonders den Gehalt an H_2S u. *Acetylen* zu bestimmen, wird das Gas durch eine konz. ammoniakalische Silberlsg. geleitet; es fallen Schwefelsilber, Acetylensilber u. bei Ggw. von viel CO durch reduzierende Wirkung desselben metallisches Silber. Der gesammelte Nd. wird mit verd. HCl behandelt, wobei Acetylen entweicht u. AgCl gebildet wird, welches durch NH_3 gelöst, durch HNO_3 wieder gefällt, gewogen u. auf Acetylen berechnet wird. Der S, im AgS wird durch Oxydation in H_2SO_4 übergeführt als solche bestimmt und auf H_2S berechnet.

Die *organischen Schwefelverbindungen* werden durch Leiten des Gases über auf 400° erhitzten Bimsstein in H_2S verwandelt u. dieser wird durch Auffangen in Bleilösung wie gewöhnlich bestimmt u. auf CS_2 umgerechnet. — An der Diskussion beteiligten sich aufser dem Vf. FLETCHER, LACEY und FOSTER. (JSI. **10**. 407—13. London. Section. [6/4.*].) BODLÄNDER.

Vivian B. Lewes, *Die Analyse der Produkte der unvollkommenen Verbrennung.* Um die kleinen Mengen brennbarer Gase in den Verbrennungsgasen zu bestimmen, sind andere Methoden nötig, als für die Bestimmung der Zus. von Leuchtgas. Das CO u. den Wasserstoff bestimmte der Vf., indem er die Verbrennungsgase, die für diesen Zweck mit Sauerstoff vermischt werden mufsten, über erhitzten Palladiumasbest leitete u. die gebildeten W. u. CO_2 in $CaCl_2$, bez. KOH auffing u. wog. Bei Anwendung von einem Gemisch bekannter Zus, von Luft mit CH_4,CO u. Wasserstoff in kleinen Mengen wurde nach dem Passieren des Palladiumasbests und der Absorptionsapparate das Gas über platinierten Asbest geleitet, der durch eine Anzahl Bunsenbrenner stark erhitzt wurde, u. die Verbrennungsprodd. des CH_4, W. u. CO_2, wurden in anderen Absorptionsapparaten gesammelt. Es zeigte sich, dafs bei zu niederer Temperatur die Zahlen für Wasserstoff und Grubengas richtig ausfielen, die für CO aber zu niedrig, weil dieses nicht durch den Palladiumasbest zur vollständigen Verbrennung gebracht wurde. Bei zu hoher Temperatur verbrannte etwas CH_4 schon über dem Palladiumasbest. Am besten waren die Ergebnisse, als das Gas durch ein 10 Zoll langes Rohr mit Palladiumasbest geleitet wurde, das in einem Paraffinbade auf 200—220° erwärmt wurde.

Zur Unters. der Verbrennungsgase eines Bunsenbrenners wurde derselbe unter ein mit doppeltem Boden versehenes Gefäfs mit W. gestellt, so dafs die Flamme durch einen Schlitz in dem unteren Boden in den Zwischenraum hineinschlug u. das W. im Gefäfs auf 100° erwärmte. In der Wand zwischen den beiden Böden befand sich ein seitliches Rohr, mittels welchen die Verbrennungsgase des Brenners abgeleitet und durch ein System von Absorptionsgefäfsen geführt wurden. Die Gase gaben zuerst in Röhren mit $CaCl_2$ u. KOH W. u. CO_2 ab, gingen dann durch zwei Absorptionsflaschen mit ammoniakalischer Silbernitratlösung, in welcher das Acetylen gefällt wurde, passierten darauf, mit gemessenen Mengen Sauerstoff gleichmäfsig gemischt, das Palladiumasbestrohr, die zugehörigen Absorptionsapparate, das Verbrennungsrohr mit platiniertem Bimsstein u. die Absorptionsapparate dafür u. wurden sodann im Aspirator aufgefangen und gemessen. Das als Acetylensilber gefällte Ag wurde abfiltriert u. gewogen, u. das Acetylen wurde daraus berechnet.

Die Zahlen, die der Vf. nach dieser Methode für die Zus. der Verbrennungsgase leuchtender und nicht leuchtender Flammen von Bunsenbrennern erhalten hat, sind schon nach einem früheren Vortrage des Vfs. (**91**. I. 524) mitgeteilt worden, u. auch die daraus gezogenen Schlüsse decken sich mit den a. a. O. angegebenen. (JSI. **10**. 413—17. London. Section. [6/4.*].) BODLÄNDER.

H. Joshua Phillips, *Bestimmung des Terpentins in Farben u. Firnissen.* Wenn man zur Bestimmung des Terpentinöles die Firnisse an der Luft destilliert, so geht ein Teil des Terpentins infolge von Bildung von Oxydationsprodd. verloren, u. auch der aus Leinsamenöl bestehende Rückstand kann infolge der Bildung von Linoxyn nicht für die weitere Analyse benutzt werden. Man thut am besten, die Destillation in einem Leuchtgasstrome vorzunehmen und dieselbe nicht eher zu beginnen, als bis aus dem Destillationskolben u. dem Aufnahmekolben alle Luft verdrängt ist. Auch das Erkalten nach beendeter Destillation mufs in einer Leuchtgasatmosphäre erfolgen. Um alles Terpentin überzutreiben, mufs man die Temperatur auf 220° steigern. (ChN. **63**. 275. London.) BODLÄNDER.

Kirdby, *Safranfälschung.* Ein Safran enthielt 41% fremder Pflanzenfasern,

welche türkischrot gefärbt waren u. einer Cyperacee (Carexart) angehörten. Die mkr. Unters. der letzteren giebt so charakteristische Merkmale, besonders bei Beobachtung eines Querschnittes, dafs der Betrug leicht zu entdecken ist. (PTr. 1890. 337; VNa. **4.** 442.) PROSKAUER.

Nachweis *des Pferdefettes im Schweineschmalz, Talg u. s. w.* An Stelle der HÜBL'schen Jodzahl wird die Ermittelung der in Prozenten ausgedrückten Brommenge, welche das Fett aufzunehmen vermag, zum Nachweis einer Beimischung von Pferdefett in Vorschlag gebracht (**91.** I. 1095). Die „Bromzahl" beträgt für Pferdefett 67%, für Schweineschmalz 40%, für Rindstalg ist sie noch geringer. Bei Ausführung des Verfahrens löst man 1 g Fett in 20 ccm Chlf. (oder CS_2), setzt 50 ccm Bromlösung (15 g Brom mit Natronlauge alkal. gemacht u. auf 1 l verd.) hinzu, säuert mit HCl an, schüttelt und läfst über Nacht stehen. Man verfährt dann weiter, wie bei der HÜBL'schen Methode. (Corps gras 1890. 162; ZNH. **5.** 109. Juni.) PROSKAUER.

Patente.

M. F. Coomes u. **A. W. Hyde**, Louisville, Grafschaft Jefferson, Staat Kentucky, V. St. A. *Bereitung von Stahl.* Schmiedbares Gufseisen oder schwach gekohlter Stahl wird behufs Carburierung in weifsglühendem Zustande in ein Bad getaucht, welches aus einer wässerigen Lsg. von Säuren der Milchsäurereihe oder Säuren der Oxalsäurereihe oder deren Alkalisalzen besteht. An Stelle der genannten Stoffe kann auch ein Gemisch von Honig oder Zucker aller Art mit Alkalien angewendet werden. (Beispiele eines Kohlungsbades: 1. Zucker oder Melasse 0,5 g, kaustisches Kali oder Natron 2,8 g, W. 5 l. — Oder: 2. Doppeltweinsaures Kali 113 g, Oxalsaures Kali 113 g, W. 4,5 l. (Pbl. **12.** 252. DRP. 55711. 26/2. 90.)

F. Staaden, Leun, Kreis Wetzlar, u. **Ch. Heinzerling**, Biedenkopf. *Verwertung geringhaltiger Manganerze.* Bei eisenhaltigen Erzen oder in Gegenden, wo Salzsäure oder Chlormagnesium zur Salzsäuredarstellung schwer zu beschaffen ist, soll nach diesem Zusatzpatente statt des im Hauptpatente angegebenen Verfahrens der Aufschliefsung mit flüssiger oder gasförmiger Salzsäure schweflige Säure zur Aufschliefsung der Manganerze benutzt werden. Das hierbei erhaltene schwefelsaure Manganoxydul wird durch Wechselzersetzung mit Chlorcalcium in lösliches Manganchlorür u. sich ausscheidenden schwefelsauren Kalk übergeführt. Statt Chlorcalcium kann auch Chlormagnesium verwendet werden; in diesem Falle wird der gröfste Teil der schwefelsauren Magnesia durch Eindampfen u. Krystallisation entfernt. Die nach beiden Verfahren enthaltene Manganchlorürlauge wird, wie im Hauptpatente angegeben, weiter verarbeitet. (Pbl. **12.** 299. DRP. 56397. 17/5. 90. — Zus.-Pat. zu 50145. 25/1. 89.)

W. Elbers, Hagen i. W. *Ätzen von Azorot auf Küpenblau.* Das in der Indigoküpe blau grundierte Gewebe klotzt man nach dem Waschen u. Trocknen mit einer alkal. Lsg. von β-Naphtol unter Zusatz von Türkischrotöl u. bedruckt es am folgenden Tage mit einer Ätzpaste, welche als Ätzmittel chromsaures Kali in Form von sogen. Chromverdickung u. als Chromogen diazotiertes Amidoazobenzol, sowie ferner geringe Mengen salpetersaures Natron, essigsauren Kalk, essigsaure Thonerde u. Zinnsalz enthält. Die Chromverdickung wird aus doppeltchromsaurem Kali, Soda, Traganthschleim u. Ammoniak bereitet. Nach dem Drucken behandelt man das Gewebe nur sehr kurze Zeit mit lauwarmer verd. Schwefelsäure u. Oxalsäure. Aus dem β-Naphtol u. dem diazotierten Amidoazobenzol bildet sich in bekannter Weise durch Kuppelung ein roter Azofarbstoff, u. zwar sofort nach dem Drucken direkt auf der Gewebefaser, er erscheint jedoch wegen der blauen Farbe des Grundes zunächst in brauner Farbe u. tritt erst bei der Entwickelung mit Säure, bei welcher in bekannter Weise durch die in Freiheit gesetzte Chromsäure der Indigo an den bedruckten Stellen fortgeätzt wird, klar in roter Farbe auf blauem Grunde hervor. Unter den vom Erfinder untersuchten Diazoverbb. erwies sich nur das diazotierte Amidoazobenzol gegen Chromsäure so beständig, dafs es in dieser Weise auf Indigoblau geätzt werden kann. (Pbl. **12.** 250. DRP. 55779. 13/5. 90.)

Gesellschaft für Chemische Industrie, Basel, Schweiz. *Darstellung roter Farbstoffe aus der Gruppe des Bernsteinsäurerhodamins.* Wird in dem Verfahren des Patentes Nr. 56 293 an Stelle des dort verwendeten Fluoresceïns das Resorcinsuccimin mit Dimethylamin auf 170° erhitzt, so wird zunächst hauptsächlich nur eine Hydroxylgruppe durch den Dimethylaminrest ersetzt, u. es entsteht ein Zwischenprod., das sowohl basische als saure Eigenschaften besitzt. Durch weitere Einw. von Dimethylamin bei Temperaturen bis 210° entsteht dann das Tetramethyl-m-amidophenolsuccineïn oder Bernsteinsäurerhodamin. Der Farbstoff färbt Wolle u. Seide rosa; die Seide zeigt eine starke zinnoberrote Fluoreszenz. (Pbl. **12.** 240. DRP. 54 997. 17/6. 90.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. *Darstellung eines wasserlöslichen naphtalinhaltigen Indulins.* Zur Darst. des Farbstoffes geht man von dem 1,5-Naphtylendiamin aus, welches mit den Diazoverbb. des Anilins, p-Phenylendiamins oder Aceto-p-phenylendiamins zu einem Azokörper kombiniert u. als Chlorhydrat mit p-Phenylendiamin oder als Base mit Benzoësäure oder p-Phenylendiaminchlorhydrat verschmolzen wird. Der entstandene Farbstoff läſst sich sowohl auf ungebeizter wie auf präparierter Baumwolle fixieren u. ist ausgezeichnet durch den neutralen graublauen Ton u. die Intensität seiner Färbungen. (Pbl. **12.** 271. DRP. 56 112. 6/6. 90.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a/M. *Darstellung blaugrüner Farbstoffe aus der Malachitgrünreihe.* Die Sulfosäuren der m-Chlortetralkyldiamidotriphenylcarbinole sind, ebenso wie die entsprechenden Oxy- u. Amidoverbb., echte blaugrüne Farbstoffe. Dieselben werden entweder durch Oxydation der Sulfosäuren der m-Chlortetralkylamidotriphenylmethane oder durch Sulfurierung der betreffenden Carbinole hergestellt. Die Darst. der m-Chlortetralkyldiamidotriphenylmethane erfolgt aus den entsprechenden m-Diazoverbb., entweder nach der SANDMEYER'schen Methode mittels Kupferchlorür, oder besser nach der Methode von GATTERMANN mit molekularem Kupfer. (Pbl. **12.** 207. CRP. 55 621. 13/6. 90.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a/M., *Darstellung von Disazofarbstoffen aus Disazoverbindungen u. Amidonaphtolsulfosäure.* Die γ-Amidonaphtolsulfosäure, welche beim Ersatz der einen Sulfogruppe der β-Naphtylamin-γ-disulfosäure durch Hydroxyl entsteht, liefert bei der Kuppelung mit Tetrazoverbb. zwei Reihen von Disazofarbstoffen, je nachdem diese in alkalischer oder neutraler, bezw. schwach saurer Lösung ausgeführt wird. Im ersten Falle werden mit den Tetrazoverbindungen von Benzidin, o-Tolidin, o-Methylbenzidin, Dianisidin, Diamidostilben und Diamidoäthoxydiphenyl schwarze, im letzteren Falle violette Farbstoffe erhalten, welche echt gegen Licht, Chlor, schweflige Säure und Chromat sind und sich durch groſse Affinität zur Faser auszeichnen. (Pbl. **12.** 207. DRP. 55 648. 13/10. 89.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin, *Darstellung von Benzenyl-β-amidothionaphtol.* Das Benzenyl-β-amidothionaphtol gewinnt man, indem in dem Verfahren des Patents Nr. 55 222 die dort genannten primären Basen der Anilinreihe durch β-Naphtylamin ersetzt u. demgemäſs Benzyl-β-naphtylamin mit Schwefel auf 200—230° erhitzt. Die erhaltene Schmelze wird in Benzol gel. u. bis zur beginnenden Krystallisation mit Petroleumäther vers. (Pbl. **12.** 208. DRP. 55 878. 14/12. 89.)

Notizen.

H. Desprez, *Untersuchungen über die Kartoffel.* (Journ. d'Agriculture pratique. **54.** II. 695—97; BIED. **20.** 189—90.)

Schirmer, *Eigene Erfahrungen über den Anbau von Futterpflanzen.* (Nachrichten aus dem Klub d. Landwirte zu Berlin 1890. 1961—65; BIED. **20.** 186—88.)

F. Schindler, *Die Wertschätzung des Wiesenheues auf Grund der botanischen Analyse.* (LJa. **19.** 768—96; BIED. **20.** 183—86.)

Schluſs der Redaktion: den 21. Juli 1891.

Chemisches Central-Blatt.

1891 Band II. No. 7. 12. August.

Apparate.

E. Sauer, *Einiges Neue an Laboratoriumsutensilien.* BÜCHNER ersetzt die *Spritzflasche* aus Glas durch eine solche aus emailliertem Eisen in Form eines Erlenmeyerkolbens mit Henkel, welcher mit starkem Bindfaden umwickelt ist. Nach DITTMAR bewähren sich auch Spritzflachen aus reinem Ni oder aus innen stark versilbertem Al.

MEYERHOFF empfiehlt *Krystallisierschalen*, 300 ccm geteilt in je 25 ccm zum Einengen von Fll. auf ein bestimmtes Vol.

An Stelle der schwarzlackierten eisernen Platten der BUNSEN'schen *Stative* werden Platten aus Magnesitgips oder -cement erwähnt, die sich auch als *Unterlage für Verbrennungsöfen* etc. eignen sollen. BUNSEN'sche Stative werden neuerdings auch aus Aluminiumbronze verfertigt.

Endlich sind Kautschukstempel mit den Schemen des Benzol-, Naphtalin-, Anthrachinonringes zur gröfseren Bequemlichkeit der Organiker im Handel vorrätig (!). — Bezugsquelle: MAX KÄHLER u. MARTINI, Berlin W. (ChZ. **15**. 916.) HEFELM.

Chapman Jones, *Siedepunktsbestimmung mit kleinen Substanzmengen.* Vf. hat den **91**. I. 907 von SCHLEIERMACHER beschriebenen Apparat bereits vor 13 Jahren (JCh. 1878. **33**. 175) angegeben, u. zwar mit etwas geringeren Dimensionen. (B. **24**. 2251. 13/7. [3/7.].) WAGNER.

F. Soxhlet, *Trockenapparat.* Die bisherigen Trockenschränke leiden an drei prinzipiellen Fehlern: 1. Trotz Isolieren der Wände herrscht nie an allen Stellen dieselbe Temperatur. 2. Die zu trocknende Substanz erhält die Wärme durch einen schlechten Wärmeleiter, heifse Luft. 3. Die Ventilation ist eine mangelhafte, u. die Ventilationsöffnungen vergröfsern noch die Temperaturdifferenzen durch Zufuhr kalter Luft. Vf. hat diese Fehler durch folgende Einrichtungen vermieden: A. Der Apparat ist bis auf die kleine Einführungsöffnung von allen Seiten von einer sd. Fl. umgeben. B. Die Wärme wird der zu trocknenden Substanz direkt von der Heizfläche aus zugeführt, u. das Trockengefäfs liegt mit möglichst grofser Fläche auf der Heizfläche. C. Die Ventilation ist eine sehr starke u. die in den Trockenraum eintretende Luft hat die Temperatur des Trockenraumes. Die Leistungsfähigkeit des Apparates beruht einerseits in grofser Zeit- u. Gasersparnis, andererseits darin, dafs man den Eintritt der Ge-

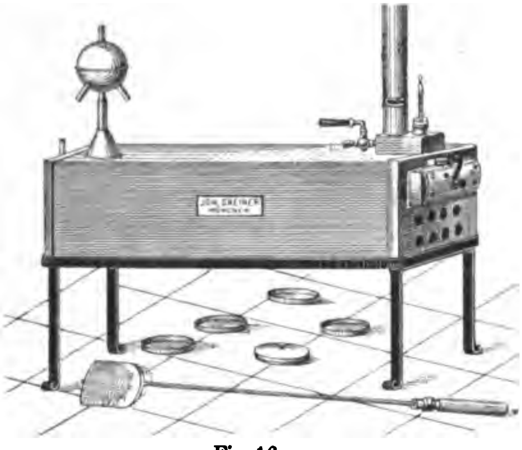


Fig. 16.

wichtskonstanz am Trockenapparat direkt ablesen oder durch ein Läutewerk signalisieren lassen kann.

Der Trockenraum (Figg. 17 u. 18), 47 cm lang, 9,5 cm breit u. nur 3 cm hoch, ist, mit Ausnahme der einen Schmalseite der Thür, von sd. NaCl-Lsg. (K. 107°) umgeben. Im unteren Teile des äußeren Flüssigkeitskastens befinden sich 8 Messingröhren, 15 mm dick, welche einerseits in eine sackartige Vertiefung an der hinteren Schmalseite des Luftraumes u. andererseits in die gegenüberliegende Stirnwand eingelötet sind und von der sd. Fl. bespült werden. Das Verschlußstück, eine mittels federnden Reibers an die kleine Öffnung des Luftraumes angepreßte, mit Filz bezogene Holzplatte macht nur $^1/_{40}$ der Heizfläche aus. Knapp hinter der Öffnung ist in die obere Wand des Luftraumes ein kurzer, 40 mm weiter Rohrstutzen eingelötet, der durch den Flüssigkeitskasten hindurchgeht. Diese Öffnung bildet mit den acht Messingröhren ein Ventilationssystem, das zur Zugverstärkung mit einem etwa 1 m langen u. 40 mm weiten, senkrecht stehenden Messingrohr, in dem eine 5 cm hohe Flamme

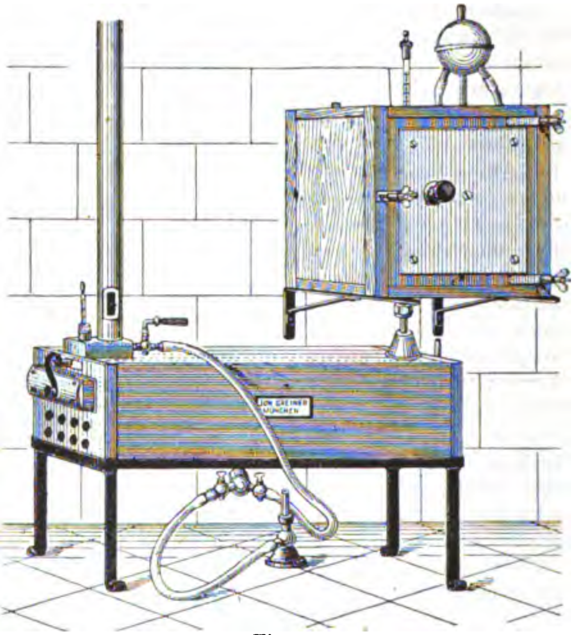


Fig. 17.

brennt, verbunden ist. Stündlich passieren den App. 10 cbm Luft, die, nahezu auf den K. der Fl. erwärmt, über die zu trocknende Substanz hinweggehen, ohne jedoch etwas davon mit fortzureißen. Über dem aus dem Luftraum führenden Rohrstutzen ist ein kofferartiges Gehäuse angebracht, an dem sich der Tubus für das Thermometer u. der Rohransatz für den abnehmbaren Kamin befinden. Das Hg-Gefäß des Thermometers ragt nur einige Millimeter tief in den Luftraum. Bis zu einer Marke, Metallspitze, an der hinteren Wand füllt man den Flüssigkeitsraum mit kalt gesättigter NaCl-Lsg. (K. 107°). Zur Kondensation der Wasserdämpfe dient ein Kugelkühler, zur Erhitzung ein gewöhnlicher Bunsenbrenner. — Zur Aufnahme der zu trocknenden Substanz dienen flache Nickelschalen von 90 mm Durchmesser u. 10 mm Höhe (oder Glasschalen). Beim Wägen bedeckt man die Nickelschalen mit einem Nickeldeckel mit übergreifendem Rande u. Griffknopf; die Schalen werden mittels

einer mit langem Stiel versehenen Schaufel in den Trockenraum geschoben u. aus demselben genommen. — Der Dampfraum kann mittels Rohransatzes (Fig. 17) mit einem doppelwandigen, isolierten Luftbad und letzteres mit dem Kühler verbunden werden. Die Temperatur in diesem Luftbade ist konstant 94—95°. — Zur schnellen Abkühlung der Trockenschalen bedeckt man dieselben heifs mit einer glatten, 2 mm dicken Gummiplatte, auf welche eine beschwerte Glasplatte gelegt wird, u. setzt das Ganze auf eine grofse Metallunterlage; oder man stellt die Schale auf einen Stativring und leitet gegen den Boden mittels Zerstäubers Äthernebel und wischt sie bedeckt ab.

Der „*Ventilationstrockenapparat*" gestattet in Verb. mit dem Abkühlverfahren die Trockensubstanzbestimmung z. B. bei Milch incl. Wägung und Berechnung in 30 Minuten. — Bei Benutzung des Apparates hat es sich gezeigt, dafs 1. der Gang der Entwässerung genau zu kontrollieren ist, dafs 2. die Substanz während des gröfseren Teiles der Trockendauer bei weniger als 100° getrocknet wird und dafs 3. die Maximaltemperatur (103° z. B.) im Trockenraume erst dann eintritt, wenn die Substanz völlig getrocknet ist. Befestigt man in dem für die Aufnahme des Thermometers bestimmten Rohrstutzens ein Kontaktthermometer, welches auf verschiedene Temperaturen eingestellt werden kann, und verbindet dieses mit einem Läutewerk, so kann man sich den Eintritt der Gewichtskonstanz (bei porösen Substanzen) signalisieren lassen. Man benutzt am besten einen Temperaturregler, dessen Hg-Säule zwei verschiebbare Pt-Drähte berühren. — Bei der ungemein schnellen Trocknung im Apparate Vf.'s verändern sich Substanzen wie Milch, Stärke, Ölkuchen kaum merklich; zur Fettbest. in letzteren genügt z. B. schon $^1/_2$ stündiges Vortrocknen. — Die Leistungsfähigkeit des Apparates stellt folgende Tabelle aufser allem Zweifel:

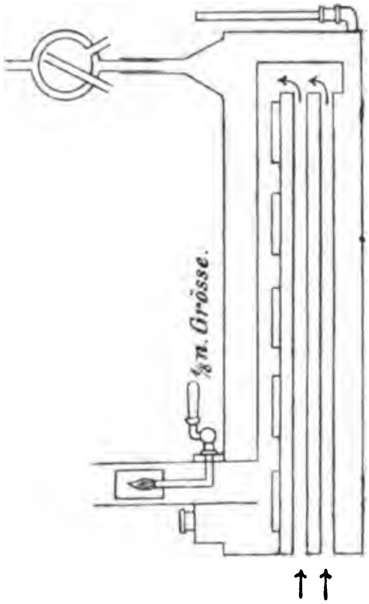


Fig. 18.

Substanz	Gewogen. g	Bimssteinpulver. g	W. %	Dauer bis zur Konstanz. Minuten	Bemerkungen
Milch	5	7,5	87,4	18	bei 100° in 22 Minuten
Bier	5	7,5	93,1	45	bei 100° in 50 Minuten
Milch	10	15	—	50	bei 100° in 60 Minuten
Würze von Extrakt in Malz	10	15	93,05	45	
20%ige Lsg. v. käufl. Dextrose	10	15	80	45	
10%ige Lsg. v. Rohzucker	10	15	90	45	
Weifswein	10	15	97,45	150	bei 100° in 150 Minuten
Prefshefe	10	—	38,4	110	bei 100° in 120 Minuten

Substanz	Gewogen. g	Bimssteinpulver. g	W. %	Dauer bis zur Konstanz. Minuten.	Bemerkungen
Darrmalz	5	—	6,3	150	
Heu	10	—	10,2	60	von 45—60 Minuten 0,02% Abnahme
Leinkuchen, frisch .	10	—	13,91	60	von 45 auf 60 Min. 0,05% Abnahme
Leinkuchen, 2 J. alt	10	—	15,09	180	
Mohnkuchen, frisch .	10	—	11,04	45	
Rapskuchen . . .	10	—	10,93	45	von 30 auf 45 Min. 0,05% Abnahme
Mais	10	—	15,10	180	von $2^1/_2$ auf 3 Stdn. 0,06% Abnahme
Braunkohle	10	—	28,20	35	
Knochenkohle . . .	10	—	8,22	90	sonst 6—8 Stdn. bei 120°

Bezugsquelle des Apparates: JOHANNES GREINER, München. (ZAng. 1891. 363—68.)
HEFELMANN.

A. Gawalowski, *Cylinder mit Überlaufgefäfs.* An dem von FRÜHLING und SCHULZ (**91**. I. 775) kürzlich empfohlenen Cylinder von WINTER-SAMARANG setzt Vf. folgendes aus: 1. ist derselbe schwierig herzustellen; 2. ist die Reinigung u. Abtrocknung schwierig und 3. wird die Temperaturablesung bei Spinteln, welche nach KAPPELLER die Thermometerskala in der Gradspindel enthalten, in Fällen, wo der betr. Temperaturstrich tiefer als der Rand des Cylinders zu liegen kommt, durch die Doppelglaswand unmöglich gemacht. Diese Nachteile, vor allem die glastechnischen Schwierigkeiten, vermeidet der vom Vf. (Fig. 19) konstruierte Cylinder. (ZAng. 1891. 375. Brünn.) HEFELMANN.

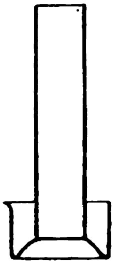


Fig. 19.

Organische Chemie.

W. R. Dunstan u. **T. S. Dymond**, *Einwirkung von Alkalien auf Nitroverbindungen der Paraffinreihe.* (JCh. **59**. 410—33. — C. **91**. II. 14.) ARENDT.

H. G. Söderbaum, *Zur Kenntnis der Cyannitrosoessigsäure.* Vf. hat **91**. I. 1075 als Spaltungsprod. der Acetyldioximidobernsteinsäuren durch Alkali eine Säure $C_3H_2N_2O_3$ beschrieben, und Furazan- oder Azoxazolcarbonsäure genannt. Er hat nun gefunden, dafs sie mit der **91**. I. 967 von WOLFF beschriebenen Cyannitrosoessigsäure, CN.C(:NOH).COOH, identisch ist. Das Kupfersalz, $C_3N_2O_3Cu + 4H_2O$ bildet in k. W. zwl. Täfelchen von rhomb. Umrifs. (B. **24**. 1988—92. 13/7. [16/6.] Upsala.) WAGNER.

P. Th. Muller, *Nitrosocyanessigsäureäther.* Die Analogie zwischen den Cyanessigsäureäthern und den Malonsäureäthern veranlafste den Vf., die Darstellung von Nitrosocyanessigsäureäthern zu versuchen. WOLF u. GANS haben neuerdings (**91**. I. 967) die Nitrosocyanessigsäure durch molekulare Umlagerung der Furazancarbonsäure erhalten, Vf. teilt seine Beobachtungen über die Ä. derselben mit. Man erhält dieselben, indem man Amylnitrit auf die Natriumcyanessigsäureäther einwirken läfst:

$$\begin{matrix} CN \\ | \\ CHNa.CO_2R \end{matrix} + NO.OC_5H_{11} = C\begin{matrix} \diagup CN \\ -CO_2R \\ \diagdown NONa \end{matrix} + C_5H_{11}OH.$$

Das Natriumsalz giebt bei Behandlung mit Schwefelsäure den Nitrosoäther $C.CN.CO_2R.NOH$. *Äthylnitrosocyanacetat* bildet kleine, weifse, bei 127—128° schm. Krystalle, ll. in W., A., Ä., wl. l. in Bzl. Das Na-Salz dieses Ä., $C.CN.CO_2.C_2H_5.NONa + 5H_2O$, bildet gelbe faserige Krystalle. *Methylnitrosocyanacetat* wird nach derselben Methode in tafelförmigen Krystallen erhalten, die bei 119° schm. Das Na-Salz hat die Formel $C.CN.CO_2CH_3.NONa + 1^1/_2H_2O$ u. bildet gelbe Krystalle. (Cr. **112**. 1372—73. [15/6.*].) Sachsse.

E. Keit, *Erucasäure aus Rüböl.* Stellt man Erucasäure aus Rüböl durch Ausschütteln der Bleiseifen mit Ä. und Zers. des ungelöst gebliebenen Rückstandes dar, so erhält man leichter ein reines Prod., wenn man sich erst die Fettsäuren des Rüböles bereitet, diese mit Eis abkühlt und dann rasch absaugt. Hierbei bleibt fast chemisch reine Stearinsäure zurück, wie der F. der ausgeschiedenen u. abgesaugten Krystalle zeigt. Man braucht also nur noch den Rest der Stearinsäure von der Erucasäure zu trennen. (ChZ. **15**. 882. 24/6.) Sachsse.

G. Linossier, *Über die Zersetzung der inaktiven Milchsäure durch Schimmelpilze.* Der Vf. hat die Versuche von Lewkowitsch wiederholt, durch Wachstum von Penicillium glaucum in einer Lsg. von inaktiver Milchsäure aus derselben linksdrehende Milchsäure zu erhalten. Die Lsg. zeigte in den ersten zwei Monaten bei gutem Wachstum des Schimmelpilzes keinerlei Drehung; erst im dritten Monat, als die Pilze sich kaum mehr vermehrten, die Sporen ihre grüne Farbe verloren u. grau wurden, u. sich die Kultur mit Fett erfüllte, trat die Drehung auf. Der Vf. glaubt, dafs die gut lebensfähigen Pilze sich von beiden aktiven Modifikationen der Milchsäure ernähren; erst wenn die Lebensfähigkeit infolge des Verbrauchs der Nährsalze oder der Bildung eines Giftes abnimmt, tritt eine Auswahl ein, wodurch mit gröfserer Lebhaftigkeit die linksdrehende Modifikation verbraucht wird (vgl. Schardinger **91**. I. 441). (BPar. [3.] **6**. 10—12. Lyon, Faculté de Médecine.) Bodländer.

L. Barthe, *Methylcyanbernsteinsäuremethyläther.* In einer früheren Mitteilung (**90**. II. 506) hat Vf. gezeigt, dafs bei Behandlung von Methylnatriumcyanacetat mit Methylmonochloracetat das Cyanosuccinat u. durch eine sekundäre Rk. Methylcyanotricarballylat entsteht. Der cyanbernsteinsaure Methyläther kann wieder substituiert werden, wobei man den *methylcyanbernsteinsauren Methyläther*, $CH_3.C.CN.CO_2CH_3.CH_2.CO_2.CH_3$, erhält. Man setzt zu einer Lsg. von cyanbernsteinsaurem Methyläther in Methylalkohol etwas Natriummethylalkoholat, fügt Jodmethyl hinzu und kocht mehrere Stunden am Rückflufskühler. Man erhält ein farbloses Öl, welches unter 0,06 m Druck bei 195—200° übergeht u. die Formel $C_8H_4NO_4$ hat. Dieser methylcyanbernsteinsaure Methyläther bildet sich nach:

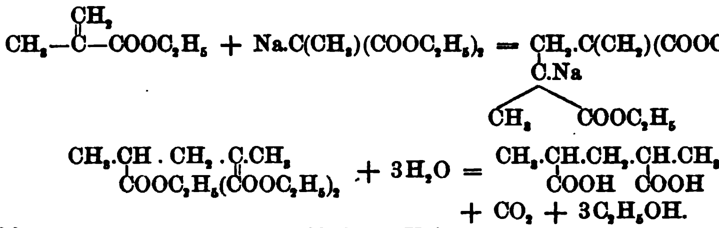
$$\begin{matrix} CN \\ CNa-CO_2CH_3 \\ CH_2.CO_2CH_3 \end{matrix} + CH_3J = \begin{matrix} CN \\ CH_3.C-CO_2CH_3 \\ CH_2.CO_2CH_3 \end{matrix} + NaJ.$$

Läfst man auf den methylcyanbernsteinsauren Methyläther HCl in gesättigter, methylalkoh. Lösung einwirken, so entsteht Chlorammonium und der *Methyläthenyltricarbonsäureäther* nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} CN \\ CH_3.C-CO_2CH_3 \\ CH_2.CO_2CH_3 \end{matrix} + 2CH_3OH + 2HCl = \begin{matrix} CO_2CH_3 \\ CH_3.C-CO_2CH_3 \\ CH_2.CO_2CH_3 \end{matrix} + NH_4Cl + CH_3Cl.$$

(Cr. **112**. 1013—15.) Sachsse.

K. Auwers und **E. Köbner**, *Über symmetrische Dimethylglutarsäuren u. Trimethylbernsteinsäuren.* Die Säure aus α-Bromisobuttersäureester u. Natriummalonsäureester wurde von Bischoff u. Mintz (**90**. I. 753) zunächst für Trimethylbernsteinsäure gehalten, bald aber von Bischoff (**90**. II. 92) u. von Auwers u. Jackson (**90**. II. 136) für s-Dimethylglutarsäure, F. 102—104°, erklärt. Diese Auffassung bekämpfen Zelinsky und Besredka (**91**. I. 612). Vff. haben jetzt neue Thatsachen aufgefunden, woraus die Identität der Säure aus α-Brombuttersäureester u. Natriummalonsäureester mit der s-Dimethylglutarsäure, F. 102—104°, (Zelinsky **89**. II. 1016) aus α-Cyanpropionsäureester u. Methylenjodid folgt. Der F. wurde nur nach sorgfältiger Reinigung gröfserer Substanzmengen bei 102—103° gefunden, mit Acetylchlorid entsteht ein bei 95° schm. Anhydrid, W. erzeugt daraus die weniger l. Säure, F. 126—127°, deren Leitfähigkeit mit der der Zelinsky'schen hochschm. s-Dimethylglutarsäure übereinstimmte. Auch die hochschm. Säure liefert das Anhydrid 95°. Beim Erhitzen mit HCl auf 200° geht die hochschm. in die niedrigschm. Säure wieder über. Für die Bildung der Säure aus α-Bromisobuttersäureester war angenommen, dafs intermediär Methakrylsäureester entstände, u. dafs dieser sich mit Natriummalonsäureester zu einem Kondensationsprod. verbände, welches bei der Verseifung Dimethylglutarsäure liefere. Es ist nun gelungen, nachdem Bischoff schon gezeigt, dafs thatsächlich aus α-Bromisobuttersäureester u. starkem Alkali beträchtliche Mengen von Methakrylsäureester entstehen, noch nachzuweisen, dafs Methakrylsäureester u. Natriummethylmalonsäureester sich zu einem Prod. vereinigen, welches bei der Verseifung die s-Dimethylglutarsäure, F. 102—104°, liefert:



(B. **24**. 1923—37. 22/6. [11/6.] Heidelberg. Univ.-Lab.) Wagner.

F. Stanley Kipping u. **J. E. Mackenzie.** *$\alpha\alpha'$-Dimethyl-$\alpha\alpha'$-diacetylpimelinsäureäthyläther und dessen Zersetzungsprodukte.* Der Äther wurde dargestellt, um aus ihm $\alpha\alpha'$-Dimethyl-$\alpha\alpha'$-diacetylpentan zu erhalten, aus welchem durch Reduktionsmittel ein Heptamethylenderivat dargestellt werden sollte (vergl. Kipping und Perkin **91**. I. 655 u. 821). Der Ä. wurde leicht durch Behandlung von zwei Molekülen Natriummethylacetoessigsäureäthyläther mit 1 Mol. Trimethylenbromid in abs. A. als farbloses Öl vom K_{50}. 233—235° erhalten; die Zus. ist $CO_2(C_2H_5).C(CH_3)(CH_3.CO).(CH_2)_3.C(CH_3)(CH_3.CO).CO_2C_2H_5$. Mit Phenylhydrazin verbindet sich der Ä. leicht zu dem rötlichgelbem Dihydrazon, $C_{29}H_{40}N_4O_4$. Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge wird der Ä. leicht zersetzt unter Bildung von $\alpha\alpha'$-Dimethyl-$\alpha\alpha'$-Diacetylpentan, $\alpha\alpha'$-Dimethyl-α-acetylcaproylsäure und $\alpha\alpha'$-Dimethylpimelinsäure.

$\alpha\alpha'$-Dimethyl-$\alpha\alpha'$-diacetylpentan, $CH_3.CO.CH(CH_3).(CH_2)_3.CH(CH_3).CO.CH_3$, ist eine farblose Fl. von K_{130}. 202—204°, welche mit Hydroxylamin das krystallinische bei 93—94° schm. Dioxim, $C_{11}H_{22}N_2O_2$ bildet.

$\alpha\alpha'$-Dimethyl-α-acetylcaproylsäure, $CH_3.CO.CH(CH_3).(CH_2)_3.CH(CH_3).CO_2H$, ist ein farbloses Öl, welches K_{70}. 226—228° unter schwacher Zers. zeigt. Beschrieben werden das Silbersalz, $C_{10}H_{17}O_3Ag$, der Äthyläther, $C_{12}H_{22}O_3$, der Methyläther, $C_{11}H_{20}O_3$, u. das Hydroxim, $C_{10}H_{19}NO_3$.

$\alpha\alpha'$-Dimethylpimelinsäure, $CO_2H.CH(CH_3).(CH_2)_3.CH(CH_3).CO_2H$, scheidet sich aus PAe. in gut ausgebildeten, bei 80—81° schm. Krystallen aus und ist in den

meisten gewöhnlichen Lösungsmitteln ll. Dargest. wurden das Silbersalz, $C_9H_{14}O_4Ag_2$, u. das Bariumsalz, $C_9H_{14}O_4Ba$. Der Äthyläther, ein unter 80 mm Druck bei 190 bis 191° sdd. farbloses Öl, entsteht an Stelle von Dimethyldiacetylpimelinsäureäthyläther, wenn für dessen oben beschriebene Darst. nicht ganz wasserfreier A. als Lösungsmittel angewandt wird. (LChS. [4/6.*]; ChN. **63**. 306—7.) Bodländer.

Emil Fischer, *Über ein neues Isomeres der Schleimsäure und die sogenannte Paraschleimsäure.* Die einbasischen Säuren der Zuckergruppe gehen bekanntlich beim Erhitzen mit Chinolin — statt dessen kann auch wss. Pyridinlösung in geschlossenem Gefäfs verwendet werden — in stereoisomere Säuren über (**90**. I. 757; II. 647). Analog verhalten sich die zweibasischen Säuren der Gruppe, z. B. die Schleimsäure, die in Alloschleimsäure übergeht. Vf. hat weiter gefunden, dafs Malaguti's Paraschleimsäure kein isomeres der Schleimsäure, sondern deren erstes Lakton ist.

Alloschleimsäure, $C_6H_{10}O_8$, optisch inaktiv, F. 166—171° u. Zers., l. in 10—12 Teilen sd. W., also viel leichter l. als Schleimsäure, Nadeln aus W., swl. in A.; $C_6H_8O_8Ca + 1^1/_2 H_2O$, kryst. Pulver aus h. W.; Phenyldihydrazid, $C_{18}H_{22}O_6N_4$, F. 213° u. Zers., kl. in W., geht unter den gleichen Bedingungen wie Schleimsäure selbst in Dehydroschleimsäure über. Das Lakton der Schleimsäure ist nur als Sirup erhalten; das Hydrazid, $C_{12}H_{16}N_2O_7$, Blättchen aus s. verd. Essigsäure, F. 190—195° u. Zers. (B. **24**. 2136—43. 13/7. [22/6.] Würzburg. Univ.-Lab.) Wagner.

Ch. T. Sprague, *Äthylthiacetoacetat.* (JCh. **59**. 329—43. — C. **91**. I. 966.) Arendt.

Lespieau, *Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Dibromhydrin.* Durch Behandlung des symmetrischen Dibromhydrins mit P_2O_5 wurde das *Epidibromhydrin*, CHBr:CH.CH_2Br, erhalten, welches von den bisher beschriebenen Verbb. $C_3H_4Br_2$ verschieden ist. Es stellt eine bei 155° unter Zers. sdd. Fl. dar, welche mit Natriumäthylat den bei 145° sdd. Ä. CHBr:CH.CH_2.O.C_2H_5 bildet. (Soc. chim. de Paris [12/6.*]; BPar. [3.] **6**. 5—6.) Bodländer.

D. Gernez, *Verbindungen des Mannits mit den sauren Molybdaten von Ammoniak und Natron.* In ähnlicher Weise wie früher bei anderen Verbb. (vgl. **91**. I. 52. 614) hat Vf. die Änderung des Rotationsvermögens des Mannits bei Zusatz steigender Mengen von Molybdaten untersucht und schliefst aus den dabei gemachten Beobachtungen auf die Existenz von Verbb. zwischen den Molybdaten u. dem Mannit. (Cr. **112**. 1360—63. [15/6.*].) Sachsse.

A. Deutzmann, *Zur Kenntnis des Furfurylamins. Dithiocarbaminsaures Furfurylamin*, CS.NH.CH_2.C_4H_3O.SH.CH_2.C_4H_3O, aus 6,8 g CS_2 in wasserfreiem Ä. u. 18 g Furfurylamin, l. in A., Ä., Bzl. u. Ligroin, beim Stehen an der Luft gelb werdend. *Furfurylsenföl*, CS.NCH_2.C_4H_3O, aus dem vorhergehenden Salz und $HgCl_2$. Überschufs an letzterem ist zu vermeiden. *Difurfurylthioharnstoff*, CS(NH.CH_2.C_4H_3O$)_2$, durch Erhitzen des dithiocarbaminsauren Salzes auf 100°. F. 85—86° C. *Methylfurfurylthioharnstoff* aus Methylsenföl und Furfurylamin, F. 83°, *Äthylfurfurylthioharnstoff*, F. 67°, *Allylfurfurylthioharnstoff*, F. 42 und 43°, *Phenylfurfurylthioharnstoff*, F. 128°, *p-Tolylharnstoff*, F. 165° und *m-Xylylharnstoff*, F. 121,5°. Der Furfurylharnstoff, $CONH_2$.NH.CH_2.C_4H_3O aus Furfurylamin und Kaliumcyanat, F. 110—111°, und *Difurfurylharnstoff* aus einer Lösung von Furfurylamin, Kalilauge und Phosgen in Benzollösung, F. 128°, *Äthylfurfurylharnstoff*, F. 95—96°, *Amylfurfurylharnstoff*, F. 120—121°, mit Hilfe von Äthyl, bez. Amylcarbimid gewonnen; der *Phenylfurfurylharnstoff* schm. bei 124°, der *o-Tolylharnstoff* bei 168 bis 168,5°, die *m-Xylylverb.* bei 178°. Der Difurfurylthioharnstoff liefert bei der Entschwefelung mit HgO nur Cyanamid und Furfurylamin, aber nicht das Guanidin. Dagegen wurde das salzsaure *Furfurylguanidin*, C$(NH_2)_2$N.CH_2.C_4H_3O, gewonnen aus

Cyanamid u. Furfurylaminchlorhydrat im zugeschmolzenen Rohre bei 100°, dieses Salz, sowie die $PtCl_4$-Verb. wurden analysiert. *Diphenylfurfurylguanidin*, $C(NH.C_6H_5)_2.NCH_2.C_4H_3O$, aus dem vorhergehenden und Furfurylamin, F. 80—81°. Das Amin liefert mit Jodmethyl das Trimethylfurfurylammoniumjodid, $C_4H_3O.CH_2N(CH_3)_3J$. Dest. des salzsauren Furfurylamins gab eine Fl., welche wahrscheinlich das gesuchte *Furfurylchlorid*, $C_4H_3O.CH_2Cl$, enthielt. Acetyliertes Furfurylamin in Eg. gel. und nitriert, lieferte das *Nitrofurfurylamin*, nachdem durch Wasserdämpfe die Acetylgruppe abgespalten worden war. (Dissert. Berlin. 1891. Lab. Landw. Hochschule. Berlin.) PROSKAUER.

Alb. Henri Jacques Bergé, *Umwandlung stärkehaltiger Substanzen in Stärkegummi oder Dextrin.* Die stärkehaltigen Substanzen werden völlig trocken in einer Atmosphäre von SO_2 unter Druck auf 120—90°, je nachdem der Stärkegummi nur in h. oder schon in k. W. l. sein soll. Die Höhe des Druckes kann durch Einpumpen von SO_2 oder von einem anderen Gase gesteigert werden. Nach der Umwandlung der Stärke in Stärkegummi läfst man SO_2 aus dem Autoklaven entweichen, um ihn zu entleeren u. aufs neue zu benutzen. (PNO. **45**. 144.) HEFELMANN.

R. W. Bauer, *Die in den Hagebutten primär gebildete Zuckerart.* Nach dem Drehungsvermögen des Zuckers u. den Eigenschaften seines Osazons schliefst Vf. auf Dextrose. (ChZ. **15**. 883. 24/6.) SACHSSE.

A. C. Chapman, *Verbindungen der Dextrose mit den Oxyden von Nickel, Chrom und Eisen.* (JCh. **59**. 323—26. — C. **91**. I. 1029.) ARENDT.

C. Matignon, *Ureïde der normalen Säuren.* Vf. hat die Verbrennungswärmen des Formyl- u. Acetylharnstoffes bestimmt:

$$C_2O_2N_2H_4 + 2O_2 = 2CO_2 + 2H_2O + N_2 \quad + 207{,}3 \text{ Cal.}$$
$$C_3O_2N_2H_6 + {}^7/_2O_2 = 3CO_2 + 3H_2O + N_2 \quad + 360{,}9 \text{ Cal.}$$

Die entsprechenden Bildungswärmen sind 119,3 und 129 Cal. Für die Bildung beider Harnstoffe aus Ameisensäure, bez. Essigsäure u. Harnstoff hat man:

$$H.CO_2H \text{ fest} + CO(NH_2)_2 \text{ fest} = H.CO.NH.CO.NH_2 \text{ fest} + H_2O \text{ fest} + 13{,}4 \text{ Cal.}$$
$$CH_3.CO_2H \text{ fest} + CO(NH_2)_2 \text{ fest} = CH_3.CO.NH.CO.NH_2 \text{ fest} + H_2O \text{ fest} - 0{,}2 \text{ Cal.}$$

Während also die Bildung des Formylharnstoffes Wärme entwickelt, absorbiert die Bildung von Acetylharnstoff Wärme. Es ist demnach unmöglich, die letztere Verb. von der Essigsäure ausgehend zu erhalten, während der Formylharnstoff sich direkt aus der Ameisensäure bildet. Nach GEUTHER, SCHÜTZ u. MARSH erhält man in der That Formylharnstoff beim Erhitzen von Harnstoff mit krystallisierter Ameisensäure. Die Gröfse der Wärmeentwickelung läfst vermuten, dafs die Rk. auch bei gewöhnlicher Temperatur eintreten kann. Löst man Harnstoff in krystallisierbarer Ameisensäure, so erhält man eine klebrige Fl., welche sich selbst überlassen nach einiger Zeit zu einer krystallinischen M. von Formylharnstoff gesteht.

Die Synthese von Acetylharnstoff aus Acetamid u. Harnstoff würde einer Wärmeabsorption von —12,5 Cal. entsprechen u. läfst sich nicht realisieren. Es war endlich von Interesse, das Acetat des Harnstoffes zu prüfen, das zwischen der Essigsäure u. dem Acetylharnstoff steht. Der zu feinem Pulver zerriebene Harnstoff l. sich reichlich in schwach erhitzter Essigsäure. Beim Erkalten erhält man grofse, zerfliefsliche Krystalle von $CH_3.CO_2HNH_2.CONH_2.2H_2O$, die im luftleeren Raume über Schwefelsäure nach u. nach Essigsäure verlieren u. Harnstoff zurücklassen. Die Lösungswärme ($^1/_8$ Mol. = 1 l) absorbiert 8,8 Cal. bei 16°. Harnstoff und Essigsäure, bei derselben Konzentration mit einander gemischt, geben keine thermische Erscheinung. Das Harnstoffacetat ist also unter diesen Konzentrations- u. Temperaturbedingungen vollständig dissociiert, was die Bildungswärme zu berechnen erlaubt:

$$CH_3.COOH \text{ fest} + CO(NH_2)_2 \text{ fest} = CH_3.COOHNH_2.CO.NH_2.2H_2O \quad + 3{,}1 \text{ Cal.}$$

Die Geringfügigkeit dieser Zahl erklärt die leichte Dissociation des Salzes durch W.

Acetyl- u. Formylharnstoff geben auf Zusatz von Quecksilberchlorid u. dann von Kali flockige Ndd. Der Nd. bei dem Formylharnstoff ist wahrscheinlich nach der Formel H.CO.N.CO.NH zusammengesetzt. (Cr. **112.** 1367—69. [15/6.*].)

$$H.CO.\underbrace{N.CO.NH}_{Hg}$$

SACHSSE.

Franz v. Hemmelmayr, *Über die Methylenderivate des Harnstoffes und Thioharnstoffes.* Wie Thioharnstoff u. Monochloressigsäure das Thiohydantoin (Glykolylthioharnstoff) geben, so reagiert der von MERCKLIN & LÖSEKANN in Hannover in den Handel gebrachte Chlormethylalkohol, $Cl.CH_2.OH$ (K. 68°), mit Thioharnstoff unter beträchtlicher Wärmeentwickelung, Entbindung von Chlorwasserstoffgas und Bildung von *Methylenthioharnstoff*:

$$CS{<}{}^{NH}_{NH}{>}CH_2 \quad \text{oder vielleicht auch} \quad \begin{matrix} HN{=}C{-}S \\ \diagdown_{NH}{>}CH_2 \end{matrix}$$

(bei ca. 180° entweicht Ammoniak, F. gegen 200°, weißes, amorphes Pulver, fast unl. in W., A. etc., l. unter Zers. in starken Mineralsäuren u. Basen). Als Zersetzungsprodd. traten beim Kochen mit verd. Schwefelsäure Formaldehyd u. Thioharnstoff auf, so daß die Zers. nach der Gleichung:

$$CS{<}[NH]_2{>}CH_2 + H_2O = CS(NH_2)_2 + CH_2O$$

erfolgte. Organische Säuren bewirken die Zers. nicht; durch W. tritt dieselbe beim längeren Kochen teilweise ein. Salpetersäure bewirkt vollständige Oxydation, wobei aller Schwefel in Schwefelsäure übergeht. Im Verhalten u. in den Eigenschaften zeigt demnach der Methylenthioharnstoff sehr viel Ähnlichkeit mit seinem nächsten Homologen, dem Äthylidenthioharnstoff (REYNOLDS, 1871). — In weniger heftigen Rk. findet die Einw. von Chlormethylalkohol auf Harnstoff statt, wobei nach der Gleichung:

$$CO(NH_2)_2 + ClCH_2OH = CO{<}[NH]_2{>}CH_2 + HCl + H_2O$$

Methylenharnstoff, $C_2H_4N_2O$ (Abspaltung von NH_3 bei 200°, F. 240°, weißes, lockeres Pulver, swl. in W., A. etc.), resultiert. Derselbe wird durch Säuren (organische Säuren ausgenommen), in Formaldehyd u. Harnstoff gespalten, durch gasförmige, salpetrige Säure unter stürmischer Stickstoffentwickelung oxydiert, schließt sich überhaupt in seinen Eigenschaften am nächsten dem Äthylidenharnstoff an. — Merkwürdig ist bei allen diesen Körpern ihre große Unlöslichkeit, wodurch sie sich von den anderen meist sll. Harnstoffderivaten unterscheiden. Ob hier einfache oder polymere Verbb. vorliegen, kann erst entschieden werden, wenn eine Methode zur Molekulargewichtsbestimmung von nicht verdampfbaren u. unl. Körpern gefunden sein wird. (MCh. **12.** 89—97. 18/6. [5/3.] Prag. Chem. Lab. d. Prof. R. MALY an der deutsch. Univ.) WACHTER.

E. A. Werner, *Einwirkung von Acetanhydrid auf substituierte Thiocarbamide.* (JCh. **59.** 396—410. — C. **91.** II. 22.) ARENDT.

J. E. Reynolds, *Neue Additionsprodukte des Thiocarbamids.* (JCh. **59.** 383—95. — C. **91.** II. 21.) ARENDT.

F. Streng, *Notiz über o-Nitrotoluol.* K. ist 218°, D^{15}. 1,168, die Fl. erstarrt vollkommen bei 10,5°. (B. **24.** 1987. 3/7. [19/6.] Rummelsburg.) WAGNER.

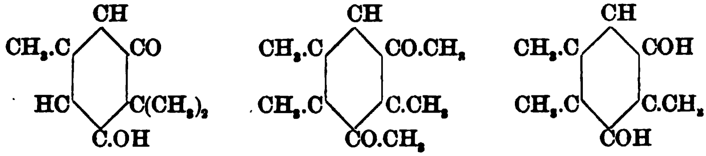
E. Nölting und **G. A. Palmar**, *Über das Vorkommen von Äthylbenzol im technischen Xylol.* Xylole u. Äthylbenzole können leicht getrennt werden, da erstere nach FRIEDEL u. CRAFTS durch Br bei Ggw. von J in in Lg. wl. Tetrabromderivate

übergehen, während aus Äthylbenzol das in Lg. sll. Dibromäthylbenzol entsteht. Dies wird bei Ggw. von $AlCl_3$ leicht in Pentabromäthylbenzol, F. 141,5°, übergeführt, welches sich durch Krystallisation aus Lg. oder Bzl. leicht reinigen läfst. Im Rohxylol sind bis zu 10% Äthylbenzol enthalten. Auch im technischen Xylidin ist Amidoäthylbenzol enthalten. Zum Nachweis wurde m-Xylidin als Acetat getrennt, der Rest nach SANDMEYER bromiert u. dann wie oben verfahren. (B. **24**. 1955—58. 13/7. [4/6.] Mühlhausen i. E.) WAGNER.

Alfred Kraus, *Methylierung des symmetrischen Orcins.* Die von DE LUYNES u. LIONET (1867) bei Alkylierung des Orcins gemachte Beobachtung, dafs sich hierbei Trimethylorcin, $C_7H_5(CH_3)_3O_2$, bildet, wurde in jener Zeit angezweifelt. ZEISEL u. HERZIG machten es später (**88**. 892. 1503; **89**. II. 71; **90**. I. 116) durch ihre Unterss. über die Alkylierung des Phloroglucins in hohem Grade wahrscheinlich, dafs bei der Ätherifizierung in der Metastelle hydroxylierter Phenole neben eigentlichen Äthern auch Verbb. entstehen, welche die neu eingetretenen organischen Radikale direkt an Kohlenstoff gebunden enthalten. Durch die von ZEISEL u. HERZIG auf Resorcin ausgedehnte, als auch durch vorliegende Arbeit des Vfs. wurde nun bestätigt, dafs in der alkal. Lsg. der m-hydroxylierten Phenole durch Jodalkyl die Äther teilweise gar nicht (wie beim Phloroglucin), teilweise nicht ausschliefslich entstehen (wie beim Orcin u. Resorcin), u. dafs in solchen Fällen immer Alkyl direkt an Kohlenstoff tritt, während aus o- u. p-hydroxylierten Benzolderivaten unter gleichen Umständen glatt die zugehörigen Äther entstehen. — Zur Methylierung wurden 50 g Orcin (F. 108—111°) u. 100 g Kali in Methylalkohol gelöst, partienweise Jodmethyl hinzugefügt u. bis zur neutralen Rk. erwärmt.

Hierbei entstanden u. a. folgende Prodd.: 1. *Dimethylorcin* (I) (F. 204°, Krystalle aus verd. Methylalkohol, l. in Kali). 2. *Tetramethylorcin* (II) (F. 93—94°, weifse Krystalle aus Eg., unl. in Kali), erhalten aus dem in Kali unl. Reaktionsprod. durch fraktionierte Dest. im Vakuum (Fraktion 144—147° bei 18—22 mm) u. Abkühlung in Kochsalzeismischung. 3. Die Fraktion 135—138° des in KOH unl. Teiles bestand fast sicher aus einem Gemenge eines bei weitem methoxylärmeren Körpers mit einem *Dimethyläther*, welch letzterer in Form des Bromprod., $C_6HBr_2(CH_3)(OCH_3)_2$, ausgeschieden wurde. Durch Behandeln dieser Fraktion mit HJ gelangt man wieder zu Orcin (Beweis der Anwesenheit zweier Methoxyle). 4. Die Fraktion 141—144° des in KOH unl. Prod. ergab beim Behandeln mit HJ das *Dimethylorcin* (III) (F. 156°, Krystalle). Letzteres ist mit dem freiwillig aus dem in Kali l. Teile der Methylierung ausgeschiedenen Dimethylorcin (s. o. I) isomer, enthält zwei Hydroxyle, da es aus seinem Dimethyläther entstanden ist, u. besitzt somit die Formel (III). Für das Prod. vom F. 204° bleibt nur die Formel (I) übrig.

I II III



(MCh. **12**. 191—204. 30/6. [14/5.] Wien. Univ.-Laboratorium von Prof. AD. LIEBEN.) WACHTER.

Ossian Aschan, *Über die Hydrierung der Benzoësäure.* Vf. teilt vorläufig mit, dafs er durch Hydrierung von Benzoësäure in alkalischer Lsg. durch Natriumamalgam eine Hydrobenzoësäure erhielt, welche mit der von HERMANN identisch scheint. Br bildet daraus zwei Dibromide, HJ u. HBr erzeugen ebenfalls Additionsprodukte. Das durch HBr entstehende Prod. wurde zu *Hexahydrobenzoësäure* reduziert, deren Identität mit Hexanaphtencarbonsäure (**90** I. 898) noch festzustellen bleibt.

Hexahydrobenzoësaures Calcium, $(C_7H_{11}O_2)Ca$, Prismen aus s. verd. A., $C_7H_{11}O_2Ag$, weißer Nd., etwas l. in h. Wasser, besser in h. A. (B. **24**. 1864—69. 22/6. [10/6.] München. Lab. d. Akad.) WAGNER.

N. Zelinsky u. **L. Buchstab**, *Über stereoisomere Phenylmethylbernsteinsäuren.* Vff. stellten durch Einwirkung von α-Bromphenylessigester, der sehr leicht und fast quantitativ nach ZELINSKY-VOLHARD's Methode entsteht, auf Natriumcyanpropionsäureester zwei stereoisomere Phenylmethylbernsteinsäuren dar. Das Verhalten derselben ist das der anderen s-substituierten Bernsteinsäuren, der Umstand, dafs die beiden Substituenten verschiedenen chemischen Charakter haben, scheint ohne Einflufs.

α-Bromphenylessigester, $C_{10}H_{11}BrO_2$, fl. K_{10-15}. 145—155°, *maleïnoide Phenylmethylbernsteinsäure*, $C_{11}H_{12}O_4$, F. 170—171°, leichter l. als die isomere, K. 0,0233 ($\mu\infty$ = 345), verliert erst beim Erhitzen über 193° — den F. der isomeren — Wasser, *fumaroide Phenylmethylbernsteinsäure*, $C_{11}H_{12}O_4$, F. 192—193°, K. 0,0372 ($\mu\infty$ = 345), geht beim Erhitzen auf 120—130° in das Anhydrid über. (B. **24**. 1876—80. 22/6. [12/6.] Odessa, org. Univ.-Lab.) WAGNER.

Guido Goldschmiedt u. **Leo Egger**, *Über die Einwirkung von Cyankalium auf Opiansäureäthylester.* Wie bei Einw. von Cyankalium (20 g in 800 g 50%ig. A.) auf reinen blausäurefreien Benzaldehyd (200 g) *Benzoïn*, $C_6H_5—CO—CH(OH)—C_6H_5$, entsteht u. die Benzoinbild. in analoger Rk. auch bei anderen Aldehyden (Anisaldehyd, Cuminol, Furfurol) gefunden wurde, bei manchen Aldehyden (z. B. Zimmtaldehyd) dagegen sich nicht zeigte, so war auch der Verlauf der Einw. von Cyankalium auf Opiansäure noch zweifelhaft. Nach ZINCKE u. HAGEN (B. **17**. 1814) sind nur solche Aldehyde der Benzoinbildung fähig, in welchen die COH-Gruppe direkt mit dem aromatischen Kerne verbunden ist. Die Opiansäure verhält sich nun teils als wahre Aldehyd-o-carbonsäure (I), teils als ein isomeres Anhydrid (II):

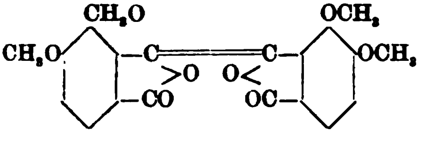
I

$$(CH_3O)_2C_6H_2<\begin{matrix}CO_2H\\ CHO\end{matrix}$$

II

$$(CH_3O)_2C_6H_2<\begin{matrix}CH(OH)\\ \quad >O\\ CO\end{matrix},$$

u. veranlafst nach den Verss. der Vff. in der That nicht die Bild. eines Benzoins, sondern reagiert mit Cyankalium in anderem Sinne. Beim Erhitzen (1/2 Stde.) von Opiansäureäthylester (5 g) (F. 92°, vollkommen trocken) mit Cyankalium (5 g bei 100° getrocknet) u. absol. A. (50—60 g) oder auch beim Schütteln (40 Stdn.) der gesättigten Lsg. in der Kälte scheidet sich *Tetramethoxyldiphtalyl* (Ausbeute ca. 20%;



F. über 300°, gelbe, zarte Nädelchen mit grünlicher, an Uranglas erinnernder Fluorescenz, unl. in W., A., Ä. etc., swl. in Eg., Chlf., l. in h. Phenol; Farbenreaktion mit konz. Schwefelsäure: rotgelbe Lsg. mit gelbroter Fluorescenz; durch Zusatz einer Spur HNO_3 erfolgt Umschlag in Grün, Indigblau, Violett, Feurigrot), aus. Derselbe Körper bildet sich beim Behandeln von Hemipinsäureanhydrid (in Eg. gelöst) mit Zinkstaub bei Wasserbadtemperatur (analog der WISLICENUS'schen Diphtalyldarst. aus Phtalsäureanhydrid), wie auch zum weiteren Beweise obiger Formel der Phtalaldehydsäureäthylester, $C_6H_4(CHO)^1(CO_2.C_2H_5)^2$, mit KCN u. absol. A. Diphtalyl giebt. Die Bild. von Tetramethoxyldiphtalyl wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$2\,C_6H_4{<}\begin{matrix}CH(OC_2H_5)\\ \\ CO\end{matrix}{>}O + 2\,KCN = C_6H_4{<}\begin{matrix}C\!=\\ \\ CO\end{matrix}{>}O\;\; O{<}\begin{matrix}=\!C\\ \\ OC\end{matrix}{>}C_6H_4 + 2\,KOC_2H_5 + 2\,HCN.$$

Die hierbei entstehende Blausäure wird sofort unter Regenerierung des Cyankaliums auf das Kaliumalkoholat einwirken; eine sogen. katalytische Wirkung des Cyankaliums findet jedoch nicht statt, sondern es spielt die Masse des angewandten Cyankaliums eine Rolle. Andere Substanzen verursachten die Kondensation des Opiansäureesters nicht. Da opiansaures Kalium mit absolut alkoholischem Cyankalium kein Tetramethoxyldiphtalyl liefert, so mufs ersterem die eigentliche Aldehydformel zukommen u. bei der Verseifung des Esters eine Umlagerung angenommen werden. Verhalten des Tetramethoxyldiphtalyls: 1. Durch Einw. von HJ entsteht: *Tetraoxydiphtalyl*, $C_{16}H_8O_8$ (F. über 300°, gelbe, mikroskopische Nadeln aus Essigäther, fast unl. in A., Bzl. etc., swl. in Aceton, Essigäther), oxydiert sich leicht in alkal. Lsg. 2. Alkoh. Kali bewirkt beim Erwärmen die Bildung von *Tetramethoxyldiphtalylsäure*, $C_{20}H_{18}O_{10}$ (Z. u. F. 220—270°, weifse, rhombische Blättchen aus A., fast unl. in W., ll. in Aceton), liefert das *Bariumsalz*, $C_{20}H_{16}O_{10}Ba + 3\,H_2O$ (orangegelbe Krystalle), das *Dihydrazon*, $C_{32}H_{30}N_4O_8$ (Z. 90° unter Gasentwickelung, orangegelbe, amorphe Flocken) u. zers. sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur in Hemipinsäure u. Tetramethoxyldiphtalyl nach der Gleichung:

$$2\,C_{20}H_{18}O_{10} = C_{20}H_{16}O_8 + 2\,C_{10}H_8O_6 + 2\,H_2O.$$

Beim Kochen mit einem sehr grofsen Überschusse von alkoh. Kali liefert Tetramethoxyldiphtalyl *Tetramethoxylbenzhydroltricarbonsäure*, $(CH_3O)_2C_6H_2(CO_2H)-C(OH)(CO_2H)-C_6H_2(CO_2H)(OCH_3)_2$ (F. 140°, harte, farblose Krystallaggregate aus Ä.), deren Bariumsalz die Zus. $(C_{20}H_{17}O_{11})_2Ba_3$ (seideglänzende Nadeln) hat. 3. Beim Schmelzen des Tetramethoxyldiphtalyls (25 g) mit Kalihydrat (20 g) (Schmelzlinie 200—290°) resultiert im wesentlichen die Säure $C_{20}H_{18}O_{10}$ (s. o.), welche beim weiteren Schmelzen mit der fünffachen Menge Kalihydrat in Methylnorhemipinsäure (F. 154—156°, nach Wegscheider F. 152—155°, Effloreszenzen aus wss. Lsg.) übergeht. — Aus dem alkoh. Filtrate vom Tetramethoxyldiphtalyl wurden noch der *neutrale Hemipinsäureäthylester*, $C_{14}H_{18}O_6$ (F. 71°, weifsgelbe Nadeln aus verd. A., Ausbeute 4°/₀ des Opiansäureesters), u. ferner *Tetramethoxylhydrodiphtalyl*, $C_{20}H_{18}O_8$ (F. 204°, farblose Krystalle aus verd. A.), gewonnen, deren Bild. im Zusammenhange stehen dürfte u. vergleichbar wäre mit der Bild. von Benzylalkohol u. Benzoësäure aus Bittermandelöl bei der Einw. von Kalilauge. (MCh. **12.** 49—80. 18/6. [19/2.].)

Wachter.

J. **Herzig**, *Zur Kenntnis des Euxanthons.* Die Eigenschaften der Quercetinderivv. zeigen mit den Rkk. der Euxanthongruppe einen gewissen Parallelismus, der besonders in dem Umschlage der Farbe von Gelb in Weifs beim Acetylieren auffallend ist. Die färbende Gruppe hat im Acetylprod. aufgehört zu existieren; übrigens verhalten sich die beiden Hydroxyle im Euxanthon verschieden (s. u.). Derivate: 1. *Acetyleuxanthon*, $C_{13}H_6O_2(OC_2H_3O)_2$ (F. 183—185°, rein weifse Krystalle aus Eg., in Übereinstimmung mit Wichelhaus u. Salzmann, B. **10**. 1398; Gräbe, **90** I. 36); auch das Quercetinacetylderivat ist weifs, beide lassen sich durch Schwefelsäure verseifen. 2. *Monoäthyleuxanthon*, $C_{13}H_7O_3(OC_2H_5)$ (F. 144—145°, lange, gelbe Nadeln aus A., wl. in A.), erhalten mittels Kaliumhydroxyd u. Jodäthyl selbst bei Anwendung der theoretisch dreifachen Menge der letzteren, verhält sich in gewisser Beziehung wie die alkylierten Quercetine, ist unl. in Kali, giebt mit alkohol. Kalilsg. eine unl., durch W. zersetzbare Kaliumverb.; ferner mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 3. das *Monoacetylmonoäthyleuxanthon*, $C_{13}H_6O_2(OC_2H_5)(OC_2H_3O)$ (F. 180—182°, weifse Nadeln, wl. in absol. A.). 4. *Diäthyleuxanthon*, $C_{13}H_6O_2(OC_2H_5)_2$ (F. 124—126°, weifse, glänzende Nadeln aus A.), erhalten durch wiederholtes Behan-

deln einer absolut alkoholischen Lsg. von Monoäthyleuxanthon mit dem gleichen Gewichte Kali u. der entsprechenden Menge Jodäthyl. Das Diäthyleuxanthon liefert zwei isomere Monoäthyleuxanthone, je nachdem man dasselbe mit alkoh. Kali (130° bis 150°, 4 Stdn.) oder mit konz. Schwefelsäure (100°, 20-fache Menge) behandelt, u. zwar resultiert im ersteren Falle der oben beschriebene Körper (F. 144°, gelb), im letzteren Falle ein in weißen Nadeln krystallisierendes *Monoäthyleuxanthon*, $C_{13}H_7O_3(OC_2H_5)$ (F. 223—225°, l. in A., l. in verd. Natronlauge). Von den beiden Hydroxylgruppen des Euxanthons hat demnach die eine einen alkoholischen, die andere einen phenolischen Charakter, so daß dieser Körper die Formel (I) besitzen könnte. Möglicher Weise existiert Euxanthon selbst nur in der stabileren Form (II) u. kommt in seinen alkylierten Derivaten in beiden Modifikationen vor.

I: $C(OH){<}{}^{C_6H_3(OH)}_{C_6H_3}{>}O$ (C und O durch Bindung verknüpft)

II: $CO{<}{}^{C_6H_3(OH)}_{C_6H_3(OH)}{>}O$.

Analoge Fälle finden sich in der Phtaleïngruppe, indem sich aus Fluoresceïnkalium kein Dialkyläther herstellen läßt; ferner unterscheiden sich die beiden isomeren Monoäthyleosine (v. Baeyer) genau wie die beiden isomeren Äther des Euxanthons. Auch in bezug auf den Farbenumschlag sind Fluoresceïn u. Eosin Analoge des Euxanthons. — Nach Gräbe liefert Euxanthon in der Kalischmelze Hydrochinon u. Resorcin, also wohl zuerst entweder Resorcylsäure u. Hydrochinon oder Hydrochinoncarbonsäure u. Resorcin mit darauffolgender Abspaltung der Carboxylgruppe. Quercetin giebt nach dem Vf. bei der Kalischmelze Protokatechusäure u. Phloroglucin. Die beiden Konstituenten sind in beiden Fällen demnach eine Oxysäure u. ein Phenol, woraus auf eine analoge Konstitution beider Körper geschlossen werden könnte. Auffallend beständig zeigt sich das Euxanthon bei der Einw. von Kaliumhydroxyd im Gegensatze zu dem Verhalten des Quercetins, so daß die analoge Konstitution beider ausgeschlossen erscheint; ein Euxanthonderivat, die *Euxanthonsäure*, $(HO)_2C_6H_3—CO—C_6H_3(OH)_2$, zersetzt sich jedoch mit Kali ebenso leicht wie Quercetin, so daß dieses Derivat sehr wahrscheinlich ein vollkommenes Analogon des Quercetins ist. (MCh. **12**. 161—71. 30/6. [8/5.] Wien. I. Chem. Universitätslaborat.)

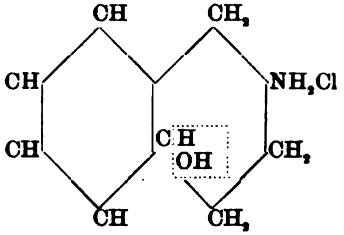
Wachter.

Guido Goldschmiedt u. **R. Jahoda**, *Über die Reaktionsprodukte von Benzylamin und Glykolchlorhydrin.* Nachdem durch die Unterss. von G. Goldschmiedt, Roser, E. Schmid, Freund, Will, Perkin jun. festgestellt war, daß sich das Papaverin vom Isochinolin, ferner das Narkotin, Hydrastin u. Berberin vom Tetrahydroisochinolin ableiten, versuchten Vff., als Studium zur Synthese des Papaverins das Tetrahydroisochinolin synthetisch darzustellen. Molekulare Mengen von Benzylamin u. Glykolchlorhydrin liefern beim Erwärmen (100°) in heftiger Rk. eine gelbe, wachsartige M. von *Äthoxylbenzylaminchlorhydrat* nach der Gleichung:

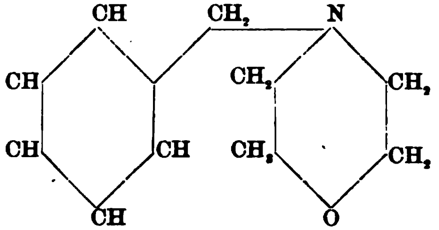
$$C_6H_5.CH_2.NH_2 + C_2H_4ClOH = C_6H_5.CH_2.NH_2.C_2H_4OH.HCl,$$

welches beim Erhitzen (170° im Rohre) mit HCl in Chloräthylbenzylaminchlorhydrat, $C_6H_5.CH_2.NH.CH_2.CH_2Cl.HCl$ (F. 192°, weiße Nadeln aus A.) übergeht. Das Äthoxylbenzylaminchlorhydrat unter Wasserabspaltung u. Ringschließung durch Einw. von konz. Schwefelsäure etc. in Tetrahydroisochinolin (s. I.) überzuführen, gelang nicht. Es bildet sich hierbei u. a. wahrscheinlich *Benzylmorpholinchlorhydrat* (II) (K. über 230°, feine Nadeln, dessen *HCl-Salz* (sll. in W., A.), bei ca. 200° schm., u. dessen *Platindoppelsalz*, $(C_{11}H_{15}NOHCl)_2PtCl_4$ (Z. 192°, swl. in A.) in rotgelben Nadeln krystallisiert.

I



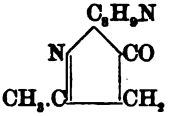
II



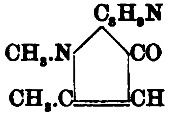
Bemerkt sei, daſs KNORR bei der Darst. von Morpholinderivv. die Kondensation zwischen einer Hydroxylgruppe u. Chlor durch Kochen mit Kali bewirkte, während dieselbe hier zwischen zwei Hydroxylgruppen durch Wasserentziehung geschah. (MCh. **12**. 81—85. 18/6. [19/2.].) WACHTER.

Alfred Klauber, ***Über die Eigenschaften des α-Metaxylylhydrazins und seine Einwirkung auf Acetessigester.*** Das A-m-Xylylhydrazin, dessen Darst. Vf. früher (**90**. II. 580) beschrieb, ist l. in W., giebt in einer Benzollösung beim Kochen oder einstündigen Stehen an der Luft eine tiefgrüne Färbung (qual. Nachweis), bildet das *HCl-Salz*, $C_8H_9N_2H_3.HCl + 2H_2O$ (Z. 183°, weiſse Nadeln, ll. in W. u. A.), u. zers. sich explosionsartig bei der Dest. im Vakuum. Bei Einw. des Xylylhydrazins auf Acetessigester (110—150°) entstehen nicht wie bei Phenylhydrazin je nach Verhältnis der Einwirkungsprodd. drei Substanzen (das Phenyl-, das Bisphenylmethylpyrazolon und ein Kondensationsprod. mit zwei Acetessigestern), sondern es resultiert stets ein Körper der Zus. $C_{22}H_{24}N_4O_4$ (F. 203°, kleine Krystalle, wl. in h. A., Xylol; fast unl. in W., Ä., Bzl.), dessen Bildungsweise und Konstitution noch nicht ermittelt werden konnte. Aus diesem ersten Reaktionsprod. wurden folgende Verbb. erhalten: 1. *A-m-Xylylmethylpyrazolon* (I), $C_{12}H_{14}N_2O$ (F. 159°, weiſse Nadeln, zerflieſslich in A., Ä., Bzl.; aus der Benzollösung durch PAe. fällbar, unl. in W.), erhalten durch Reduktion der Verb. $C_{22}H_{24}N_4O_4$ mit Natrium in alkoh. Lsg., ferner durch Einw. verd. Alkalien oder Säuren, am besten durch Erhitzen (140—150°, 2 Stdn., Rohr) mit verdünnter Salzsäure (1 Tl. konz. S., 1 Tl. W.). Dieser Körper bildet sich aus $C_{22}H_{24}N_4O_4$ durch Loslösen der beiden Pyrazolonringe und Abspaltung des zweiten Acetessigesterrestes. Derivate desselben: a. *HCl-Verb.*, $C_{12}H_{14}N_2OHCl$ (Z. 185°, Prismen, zerflieſslich in W. u. A.; b. *Ferrocyanat*, $(C_{12}H_{14}N_2O)_2H_4Fe(CN)_6$ (weiſse Krystalle, wl. in W., A.), erhalten durch Zusatz von Ferrocyankalium zur Lsg. des Hydrochlorats. 2. *A-Metaxylyl-(2.3)-dimethylpyrazolon* oder *Xylylantipyrin* (II), $C_{13}H_{16}N_2O$ (F. 113°, weiſse Nadeln, ll. in A., Ä., Bzl., swl. in Benzin, l. in k. W., wl. in h. W.), erhalten durch Erhitzen (130°, 2 Stdn., Rohr) der Verb. $C_{22}H_{24}N_4O_4$ mit Salzsäure oder besser Jodmethyl in methylalkoh. Lsg. Derivate: a. *HCl-Salz*, $C_{13}H_{16}N_2OHCl + 2H_2O$ (Z. 112°, längliche Prismen, wasserfrei, F. 95°, zerflieſslich in W. u. A.), b. *A-m-Xylylnitrosoantipyrin* (III), $C_{13}H_{15}N_3O_2$ (grüne, metallisch glzd. Nadeln aus A. u. Ä., blaugrüne Krystalle durch Fällung der konz. Lsg. des salzsauren Antipyrins mit salpetrigsauren Alkalien), gleicht vollkommen dem Nitrosoantipyrin. — Mit Eisenchlorid liefert das Xylylantipyrin eine violettrote Färbung:

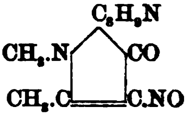
I.



II.



III.



(MCh. **12**. 211—20. 30/6. [14/5.] Wien. Chemisches Universitäts-Laboratorium von Prof. LIPPMANN.) WACHTER.

Jablin-Gonnet, *Einwirkung von Benzylchlorid auf m-Xylidin.* Erwärmt man 1 Mol. Benzylchlorid mit 2 Mol. m-Xylidin 50 Stunden am Rückflußkühler auf 160—165°, so erhält man eine krystallinische M.; dieselbe bildet, mit konz. Sodalsg. gekocht, eine ölige braune Schicht, aus welcher bei Dest. unter vermindertem Druck ein bei 200—210° übergehender Körper erhalten wird, dessen Zus. die des *Benzyl-m-Xylidins* ist. Derselbe entsteht nach der Gleichung:

$$2C_6H_3\begin{matrix}\diagup CH_3\\ -NH_2\\ \diagdown CH_3\end{matrix} + C_6H_5.CH_2Cl = C_6H_3\begin{matrix}\diagup CH_3\\ -NH_2.HCl\\ \diagdown CH_3\end{matrix} + C_6H_3\begin{matrix}\diagup CH_3\\ -NH.CH_2C_6H_5.\\ \diagdown CH_3\end{matrix}$$

Der Körper bildet eine hellgelbe Fl., ist l. in A. u. PAe., unl. in W.; die Salze sind unbeständig und zersetzen sich leicht in Ggw. von W., sie sind l. in A. Der Körper bildet mit Alkyljodiden Alkylderivate, mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat. (BPar. [3.] **6**. 21—22; Lab. von Schützenberger.) Bodländer.

J. C. Cain u. J. B. Cohen, *Die Einwirkung von Essigsäure auf Phenylthiocarbimid.* (JCh. **59**. 327—29. — C. **91**. I. 1038.) Arendt.

J. Minguin, *Einwirkung von Natriumbenzylat auf Camphocarbonsäureäther.* Haller und Minguin haben gezeigt (**90**. I. 679), daſs der Äthylalkohol sich mit dem Camphocarbonsäureäther zu neutralem Hydroxycamphocarbonat verbindet, wenn man ihn als Natriumalkoholat einwirken läſst. In derselben Weise wirkt auch Na-Benzylat, u. man erhält den neutralen, hydroxycamphocarbonsauren Benzyläther:

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}CH.CO_2C_2H_5\\ \vert\\ CO\end{matrix} + 2(C_7H_7OH) = C_8H_{14}<\begin{matrix}CH_2CO_2C_7H_7\\ CO_2C_7H_7\end{matrix} + C_2H_6O.$$

Derselbe ist eine klebrige Fl., welche unter 1 cm Druck bei 260—269° sd. Durch Verseifung mit alkoh. Kali erhält man Hydroxycamphocarbonsäure u. Benzylalkohol. Das Drehungsvermögen des Benzyläthers ist $[\alpha]_D = +35{,}5°$. Neben demselben entsteht noch ein Produkt, welches man als den sauren Äther $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH_2.CO_2C_7H_7\\ CO_2H\end{matrix}$ ansehen kann. Diese Verbindung zeigt $[\alpha]_D = +52{,}62°$. (Cr. **112**. 1454—55. [22/6.*].) Sachsse.

J. Minguin, *Bildung des Methylcamphocarbonates des Methyls u. Äthyls.* Haller hat gezeigt, daſs der Cyancampher als Nitril der Camphocarbonsäure angesehen werden kann, er legt dem Cyancampher die Formel $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH.CN\\ \vert\\ CO\end{matrix}$ bei, wonach man die Camphocarbonsäure, $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH.CO_2H\\ \vert\\ CO\end{matrix}$, als eine β-Ketonsäure ansehen kann. Behandelt man den Cyancampher mit Natrium und Alkoholjodiden, so erhält man Prodd. von der Formel $C_{18}H_{14}<\begin{matrix}C.R.CN\\ \vert\\ CO\end{matrix}$, wonach der Camphocarbonsäureäther eine analoge Substitution erfahren könnte. Vf. hat dahin zielende Verss., die bereits von Roser (B. **18**. 3113), aber erfolglos ausgeführt wurden, angestellt und substituierte Camphocarbonsäureäther erhalten. Das *Camphocarbonat des Methyls* wurde durch Ätherifizierung der Camphocarbonsäure mit Methylalkohol und Salzsäure erhalten. Farblose Fl., K. 155—160°, unter 1,5 cm Quecksilberdruck, $[\alpha]_D + 61{,}9°$. Zur Darstellung des *Methylcamphocarbonates des Methyls* läſst man auf das Gemisch der vorigen Verb. mit Jodmethyl Natriummethylat einwirken. Die erhaltene Verb. schmilzt bei 85° und zeigt $[\alpha]_D + 17{,}25°$. Das *Methylcamphocarbonat des Äthyls*, $C_8H_{14}<\begin{matrix}C.CH_3.CO_2.C_2H_5\\ \vert\\ CO\end{matrix}$, erhält man in derselben Weise als krystallisierte Verb., F. 60—61°, l. in A., sll. in Ä., $[\alpha]_D + 13{,}8°$.

Methylcampher. Die Methylcamphocarbonate von Methyl u. Äthyl erleiden bei längerem Kochen mit alkoh. Kali am Rückflufskühler keine Veränderung, wohl aber, wenn man sie im zugeschmolzenen Rohre damit auf 130—140° erhitzt. Man erhält K-Carbonat und einen krystallisierten Körper von campherartigem Geruch von der Formel $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH-CH_3}{CO}$, welcher bei 37—38° schm. und das $[\alpha]_D + 270{,}65°$ zeigt. Die Bildung des Methylcamphers verläuft nach:

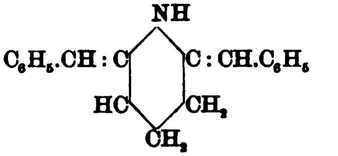
$$C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C.CH_2.CO_2CH_3}{CO} + 2KOH = C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH-CH_3}{CO} + K_2CO_3 + CH_4O.$$

(Cr. **112**. 1369—72. [15/6.*].) SACHSSE.

L. Rügheimer, *Einführung zweiwertiger Radikale in das Piperidin.* (Vorläufige Mitteilung.) Benzaldehyd u. Benzoylpiperidin vereinigen sich nach:

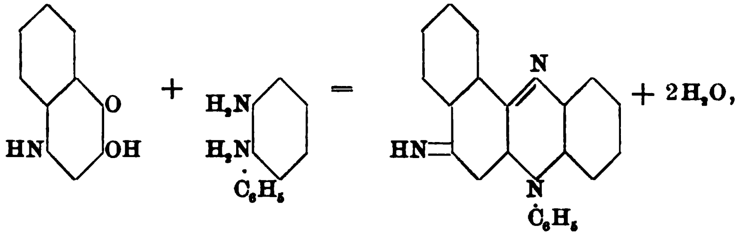
$$C_5H_{10}N.COC_6H_5 + 2C_6H_5CHO = C_5H_6(CH.C_6H_5)_2N.CO.C_6H_5 + 2H_2O.$$

Durch Verseifung entsteht Dibenzenylpiperidin, $C_{19}H_{19}N$, welchem die Konstitutionsformel:



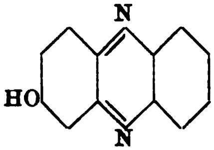
zugeschrieben wird, F. 89°, schwache Base, $C_{19}H_{19}N.HCl$, Krystalle aus Bzl., worin wl., F. 164,5—166°, ll. in A., aus der alkoh. Lsg. fällt W. die Base, aus dem Filtrat hiervon fällt HNO_3 das Nitrat $C_{19}H_{19}N.HNO_3$, F. 96,5—98°, Blätter. Auch andere Aldehyde vereinigen sich mit Benzoylpiperidin. (B. **24**. 2186—87. 13/7. [25/6.] Kiel. Univ.-Lab.) WAGNER.

F. Kehrmann u. **J. Messinger,** *Über Beziehungen der Eurhodine zu den Indulinen und Saffraninen. II.* Läfst man Oxy-p-chinone oder Oxy-p-chinonimide auf Phenyl-o-phenylendiamin wirken, z. B. nach:

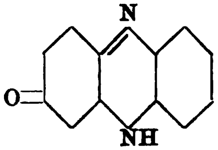


so entstehen Induline (**91**. I. 624); eine Verschiebung des Hydroxylwasserstoffes findet nicht statt. Eine solche mufs aber angenommen werden, wenn man für die Eurhodole aus Oxynaphtochinon u. nicht alkylierten o-Diaminen die Oxyazinformel I statt der Chinonimidformel II wählt.

I



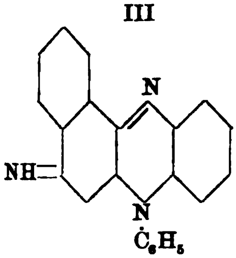
II



Gegen die Chinonimidformel führen FISCHER u. HEPP **90**. II. 654 an, dafs die Eurhodine — die sie als Amidoazine betrachten — diazotierbar sind u. vermuten Tautomerie, aber das Rosindulin u. seine Homologen, das nach FISCHER und HEPP

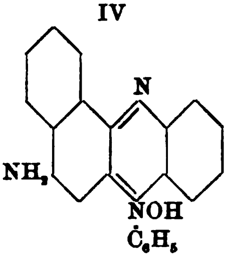
Chinonimidformel III besitzt, ist gleichfalls in saurer Lsg. diazotierbar. Die Salze des Rosindulins wird man deshalb von der amidierten Azoniumbase IV wie in V ableiten.

III

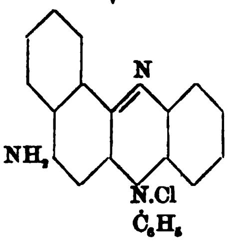


=

IV

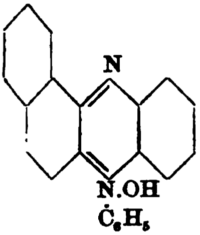


V

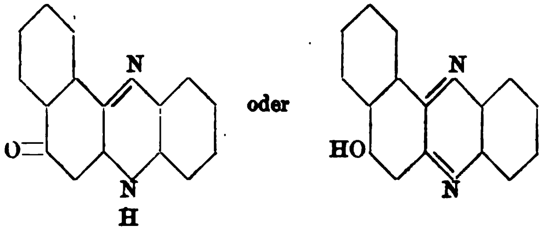


Den Beweis wollen Vff. dadurch beibringen, daſs sie die Base VI einmal durch „Entazotierung“ der Azoniumbase IV u. andererseits aus β-Naphtochinon u. Phenyl-o-phenylendiamin herstellen. Die Tautomerie der aus Oxynaphtochinon entstehenden Eurhodole VII beweisen Vff. durch Alkylierung des α-Naphteurhodols. Jodmethyl bildet aus Eurhodolnatrium zwei Äther, von welchen der eine identisch ist mit dem

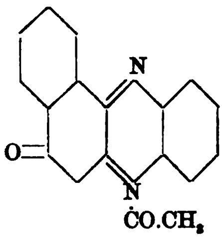
VI



VII



Rosindulon aus Oxynaphtochinon und Methyl-o-phenylendiamin, also das Methyl an Stickstoff gebunden enthält, während der andere Äther alle Eigenschaften des Naphtophenazins zeigt u. ohne Zweifel das mit dem Methylrosindulon isomere Methoxynaphtophenazin ist. Im Eurhodolnatrium ist das Na wahrscheinlich an N gebunden. Die Einwände von NIETZKI u. HASTERLICK **91.** I. 1073 gegen die Chinonimidformel halten Vff. für unzutreffend, da in der Alkalischmelze Umlagerung leicht eintreten kann (Bildung von Eurhodolen aus Azinsulfosäuren) und über die Verseifbarkeit einer Verbindung:



sich mangels Analogien nichts voraussagen läſst.

Methylrosindulon, $C_{17}H_{12}N_2O$, zinnoberrote Nadeln aus Alkoholbenzol, F. 257 bis 259°, zwl. in A., Ä., Bzl., leichter in Alkoholbzl.; *Methoxynaphtophenazin*, $C_{17}H_{12}N_2O$, hellgelbe Nadeln aus sd. A., F. 176—177°, zl. in sd. A., Bzl., Eg., konz. H_2SO_4. (B. **24.** 2168—75. 13/7. [19/6.] Aachen. Anorg. Lab. d. techn. Hochschule.) WAGNER.

W. v. Miller, *Gesetzmäſsigkeiten bei der Oxydation von Chinolinderivaten. II.* (I. s. **90.** II. 444.) Vf. erörtert die bekannten Fälle von Oxydation mittels Permanganat in alkal. Lsg., Gesetzmäſsigkeiten ergeben sich daraus nicht. Im allgemeinen wird der Benzolkern angegriffen, der Pyridinkern zumeist dann, wenn der Stickstoff fünfwertig geworden ist. In saurer Lsg. tritt stets tiefergehende Zersetzung oder Bildung von Anthranilsäurederivaten auf. Vf. hat durch seine Schüler eine gröſsere Zahl von alkylierten u. carboxylierten Chinolinderivaten oxydieren lassen.

Name des Ausführenden	oxydiert wurde	erhalten in alkal. Lsg.	erhalten in saurer Lsg.
R. MEYER	o-Toluchinaldin		Acetylamidotoluylsäure, $C_{10}H_{11}NO_3$, Nadeln aus W. oder A., F. 193—194°, ll. in h. W. u. A., wl. in Ä., unl. in verd. Säuren, $C_{10}H_{10}NO_3Ag$, Nadeln, $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Ca$, Blättchen
L. OHLER	α-β-Dimethyl-β-toluchinolin		Methylacetanthranilsäure, F. 193—194°
HENLE	α-Äthylchinolin		Propionyl-o-amidobenzoësäure
JOS. C. A. BRUNNER	β-Methylchinolin	ohne Ergebnis	
Derselbe	α-γ-Dimethylchinolin	Picolintricarbonsäure (FISCHER u. BESTHORN B. 16. 71)	
L. KRÄMER	Chinaldinsäure	α-α-β-Pyridintricarbonsäure	·
LUDWIG LETTENMEYER	Aniluvitoninsäure (α-Methylcinchoninsäure)	Pikolintricarbonsäure	Acetylanthranilsäure

(B. **24**. 1900—1922. 22/6. [10/6.] München. Techn. Hochschule.) WAGNER.

J. **Herzig**, *Studien über Quercetin und seine Derivate.* (6. Abhandlung.) Die Frage nach der Molekulargröße des Quercetins ist durch die beim Euxanthon gemachten Erfahrungen (s. vorig. Abh.), in ein anderes Stadium getreten, indem es nicht notwendig ist, zur Erklärung des Verhaltens des Sauerstoffatoms, welches sich im Quercetinmolekül wohl acetylieren, aber nicht alkylieren liefs, die Anwesenheit zweier Chinonsauerstoffatome heranzuziehen. Eine Hydroxylgruppe des Euxanthons verhält sich unter gewissen Verhältnissen bei der Alkylierung genau so, wie Vf. es bei dem Quercetin beschrieb (**88**. 1269), und da auch sonstige Analogien vorhanden sind, so ist höchst wahrscheinlich in den Acetylalkylquercetinen nur eine Acetoxylgruppe vorhanden. Die Molekulargröße des Quercetins ergiebt sich nach den Bestimmungen des Vfs. zu 292, die Formel ist die einfache, etwas modifizierte LÖWE'sche, $C_{15}H_{10}O_7$. Zwei nach BECKMANN von R. BACH im OSTWALD'schen Laboratorium ausgeführte Molekulargewichtsbestimmungen ergaben für Quercetin 258 statt 302, für Acetyläthylquercetin 416 statt 456, wodurch die Richtigkeit obiger Formel erhöht worden ist. Auch die analytischen Daten weisen auf die Formel $C_{15}H_{10}O_7$, z. B. Quercetin: a. berechnet: C = 59,60, H = 3,31, b. gefunden: C = 59,64, H = 3,39. — Unter der Annahme der Formel des Quercetins mit $C_{15}H_{10}O_7$ ist das Rhamnetin (Farbstoff der Gelbbeeren) ein Monomethylquercetin, womit die schon veröffentlichten Analysen ziemlich übereinstimmten. Rhamnetin, $C_{15}H_9O_6(OCH_3)$: a. berechnet: C = 60,39, H = 3,79, OCH_3 = 6,40; b. gefunden im Mittel: C = 59,92, H = 3,94, OCH_3 = 6,47. — Ob im Quercitrin die Rhamnose in der Form $C_6H_{12}O_5$ oder in der ihres Hydrates, $C_6H_{14}O_6$, vorhanden ist, kann noch nicht entschieden werden. — Ein weiterer Beweis für die Formel $C_{15}H_{10}O_7$ ergiebt sich aus der Beziehung des Quercetins zum Fisetin. Nimmt man nämlich diese Formel als richtig an, so verschwinden beim Fisetin die von J. SCHMID beobachteten Differenzen zwischen Analysenzahlen und Rkk. Dem Fisetin kommt die Formel $C_{15}H_{10}O_6$, zu und ist sonach

Quercetin in der That ein Monoxyfisetin. (MCh. **12.** 172—76. 30/6. [8/5.] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

J. Herzig, *Studien über Quercetin und seine Derivate.* (7. Abhandlung.) Die von SCHMID (B. **19.** 1734) bei Unters. des Fisetins gemachten Beobachtungen standen teilweise in direktem Widerspruche mit den vom Vf. über das Quercetin gewonnenen Erfahrungen, wollte man an der nahen Beziehung beider Körper festhalten. Vf. nahm deshalb das Studium des Fisetins auf, welches, wie von SCHMID beschrieben, dargestellt wurde, nur dafs noch weitere Mengen durch Behandeln des Bleiniederschlages mit H_2S gewonnen werden konnten. Derivate u. Resultate: 1. *Acetylfisetin*, $C_{15}H_6O_2(OC_2H_3O)_4$ (F. 196—199°, Schm. 200—201°, weifse Nadeln aus Eg.), erhalten mittels Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat. — Acetylquercetin hat fünf Acetoxylgruppen, was mit der Auffassung des Quercetins als Oxyfisetin stimmt. — 2. *Methylfisetin*, $C_{15}H_6O_2(OCH_3)_4$ (F. 151—153°, nach SCHMID Schm. 152—153°, weifse, glzde. Nadeln). — 3. *Äthylfisetin*, $C_{15}H_6O_2(OC_2H_5)_4$ (F. 106—108°, weifse, glzde. Nadeln aus A.). — Diese Alkylderivate sollten nach SCHMID gelb sein, konnten aber vom Vf. durch wiederholtes Umkrystallisieren ganz weifs erhalten werden. Sie enthalten in der That keine freie Hydroxylgruppe mehr, u. ergiebt sich hieraus, dafs zwischen Quercetin, Euxanthon u. Fisetin in bezug auf Alkylierung ein gradueller Unterschied besteht. Gemeinsam besitzen sie die Eigenschaft, im vollkommen acetylierten oder alkylierten Zustand keine Farbstoffe zu bilden, was durch ein Hydroxyl bedingt ist, welches sich in einer bestimmten Stellung befindet oder in irgend einer Weise einer Umlagerung fähig ist. Die weifsen, vollkommen alkylierten Abkömmlinge sind beim Quercetin so zersetzlich, dafs sie bisher nicht erhalten werden konnten, beim Fisetin dagegen so stabil, dafs nur sie u. nicht die gelben Alkylderivv. entstehen. Euxanthon steht hierbei in der Mitte u. liefert beide Arten von Verbb. — 4. Das Fisetin oxydiert sich an der Luft in alkal. Lsg. so leicht wie das Quercetin unter Bildung von Protokatechusäure u. Resorcin. — 5. Mit alkoh. Kali erhitzt (100°, 7—8 Stdn.), entsteht aus Äthylfisetin *Äthylfisetol*, $C_8H_6O_2(OC_2H_5)_2$ (F. 42—44°, weifse Nadeln aus verd. A.), und Diäthylprotokatechusäure. Methylfisetin liefert hierbei *Methylfisetol*, $C_8H_6O_2(OCH_3)_2$ (F. 66—68°, weifse, kreidige Nadeln aus A.) u. Dimethylprotokatechusäure. — 6. *Methylfisetolmethyläther*, $C_8H_5O(OCH_3)_3$ (F. 62—63°, weifse Nadeln aus verd. A.). — 7. *Methylfisetoläthyläther*, $C_8H_5O(OCH_3)_2(OC_2H_5)$ (F. 60—62°, weiche, glzde. Nadeln aus verd. A.). — 8. *Äthylfisetoläthyläther*, $C_8H_5O(OC_2H_5)_3$ (F. 66—68°, Nadeln aus verd. A.), erhalten aus Äthylfisetol mittels KOH und C_2H_5J. — Das Fisetin, $C_{15}H_{10}O_6$, zersetzt sich demnach in seinen Alkylderivaten mittels alkoh. Kali nach der Gleichung:

$$C_{15}H_{10}O_6 + 2H_2O = \underset{\text{Protokatechusäure}}{C_7H_6O_4} + \underset{\text{Fisetol}}{C_8H_8O_4}.$$

Da alle vier Alkylgruppen des Fisetins in den Zersetzungsprodd. wieder auftreten, hat keine Verseifung stattgefunden, und sind sowohl das in dem teilweise alkylierten Fisetol vorhandene freie Hydroxyl, als auch die Carboxylgruppe durch Wasseranlagerung entstanden. — Das Fisetol ist ein Resorcinderiv. u. enthält drei Hydroxyle, von welchen das dritte in einer Seitenkette sich befindet. Das vierte Sauerstoffatom gehört einer Aldehyd- oder Ketongruppe an, wie sich aus einer Phenylhydrazinverb. des Fisetols ergiebt. — Die Arbeit wird fortgesetzt. (MCh. **12.** 177—90. 30/6. [8/5.] Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

H. W. Snow, *Caffeïnsalze, ihre Darstellung und Zusammensetzung.* Folgende Salze wurden dargestellt und analysiert: das salzsaure und das bromwasserstoffsaure Salz mit je 2 Mol. Krystallw., das wasserfreie Sulfat, Oxalat und Salicylat und das Nitrat, von welchem 5 Mol. mit 1 Mol. Krystallw. krystallisieren. (Am. Pharm. Assoc. PTr. [3.] **1096.** 1185—88.) BODLÄNDER.

E. Grimaux u. **A. Arnaud**, *Chinäthylin.* In einer früheren Arbeit (**91.** I. 978) haben Vff. gezeigt, daſs das Chinin ein Methyläther des Cupreïns ist. Man kann daher als Chinine alle analogen Derivate des Cupreïns von der allgemeinen Formel $C_{19}H_{21}N_2O.OR$ bezeichnen, in welcher R eine beliebige Gruppe bedeutet. Das erste Glied der Reihe wäre das gewöhnliche Chinin oder Chinomethylin, das zweite das Chinäthylin. Zur Darst. dieser Base haben Vff. zunächst das Cupreïn vollständig rein dargestellt u. dieses dann in Chinäthylin umgewandelt. Letzteres gelingt durch Einw. von Chlor- oder Bromäthyl auf Natriumcupreïn oder besser durch Einw. von Äthylnitrat. Das Chinäthylin, $C_{21}H_{26}N_2O_2 = C_{19}H_{21}N_2O.OC_2H_5$, bildet, aus dem neutralen Sulfat durch Ammoniak gefällt, einen weiſsen, amorphen Nd., der aus Hydraten besteht. Man trocknet denselben zuerst an der Luft, dann bei 100—120°. Die Substanz schmilzt dann erst bei 160°, während der ursprüngliche, nicht entwässerte Nd. bereits bei 60° zu schmelzen anfängt. Die Verb. ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln der Alkaloide löslich u. giebt mit Schwefelsäure eine auſserordentlich stark fluoreszierende Lsg. Sie krystallisiert nicht, giebt aber unter gewissen Vorsichtsmaſsregeln ein in groſsen, farblosen Nadeln krystallisierendes Hydrat. Die Base ist linksdrehend $[\alpha]_D = -169,4°$ in alkoholischer Lsg. Das basische Sulfat, $(C_{21}H_{26}N_2O_2)_2.H_2SO_4.H_2O$, bildet seidenglänzende Krystalle, die in W. wl. sind. Die Lsg. in verd. HCl zeigt $[\alpha]_D = -233,1$. Das neutrale Sulfat, $C_{21}H_{26}N_2O_2.H_2SO_4.8H_2O$ krystallisiert ebenfalls. (Cr. **112.** 1364—67. [15/6.*].) Sachsse.

L. Bourgeois, *Sublimation der Chinaalkaloide.* Durch Sublimation im Vakuum kann man die Chinaalkaloide, welche ein Sauerstoffatom enthalten, gut krystallisiert und von denselben Formen wie aus wss. Lsg. erhalten. Es wurden so dargestellt *Cinchonin*, *Cinchonidin*, welches bei 200° sublimiert, *Cinchonamin*, bei dessen Sublimation die Temperatur nicht über 185° steigen darf, u. das schlechte Ausbeute liefert, u. *Cinchotin.* (Soc. chim. de Paris [12/6.*]; BPar. [3.] **6.** 5.) Bodländer.

Eduard Valenta, *Beitrag zur Kenntnis des Harzes von Doona zeylanica Thw.* Das Doonaharz stammt nach Thwites von der Doona zeylanica oder dem in der Zentralprovinz von Ceylon mit „Doone-gass" vulgär bezeichneten Baum. Dasselbe ist eine Ausschwitzung des Stammes u. der Zweige dieses Baumes, ist meist gelblich, ferner teils farblos, teils grünlich bis smaragdgrün gefärbt, vollkommen l. in Toluol und Xylol, zum gröſsten Teil löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Amylalkohol, Terpentinöl und Aceton, mit welchen Lösungsmitteln das Harz mehr oder weniger feste, harte und glänzende Lacke liefert. Durch successives Behandeln mit verschiedenen Lösungsmitteln konnten aus dem Doonaharz folgende drei verschiedene Harze abgeschieden werden: 1. *α-Harz*, $C_{24}H_{39}O_2$ (F. 115°, gelbe, dem amerikanischen Colophonium ähnliche Masse, geruch- u. geschmacklos, Härte nahe der des Damarharzes, ll. in Methylalkohol, A. etc., Rk. der alkoh. Lsg. schwach sauer), erhalten durch Digerieren (30—35°) des feingepulverten Doonaharzes mit 90%-ig. A. (4—5-fache Menge) in einer Menge von 65%; 2. *β-Harz*, $C_{21}H_{33}O$ (F. 150—160°, erweicht schon bei 120°, farblose Masse, Strich weiſs, Bruch glasig und muschelig, geschmack- und geruchlos, indifferent, sll. in Ä., Bzl., Xylol und Toluol, unl. in A., Eg.), erhalten durch Behandeln des Rückstandes von der Bereitung des α-Harzes mit Ä. u. Fällen der äther. Lsg. mit A., Ausbeute 15%; 3. *γ-Harz*, $C_{31}H_{49}O$ oder auch geschrieben $C_{21}H_{33}O + C_{10}H_{16}$ (fast farbl., durchsichtige, spröde Masse, geschmack- u. geruchlos, geschmolzen gelblich, indifferent, unl. in Methylalkohol, Äthylalkohol, Ä. etc., l. in PAe., Toluol, Xylol), erhalten durch Behandeln des in A. u. Ä. unlöslichen Teiles des Doonaharzes mit PAe., Ausbeute ca. 20%, giebt einen fast farbl., gegen Säuren und Alkalien sehr widerstandsfähigen Lack. — Schlieſslich sei erwähnt, daſs die in einzelnen Stücken des Doonaharzes gefundenen organisierten Einschlüsse (Rindenteile, Holzstückchen, Blattteile) von Fridolin Krasser mikroskopisch untersucht

und als Teile von Doona zeylanica Thw. erkannt wurden. (MCh. **12.** 98—106. 18/6. [12/3.].) WACHTER.

R. A. Cripps, *Fernere Notiz über Rosmarinöl.* Das D. von Rosmarinöl ist nicht immer, wie SCHIMMEL angiebt, 0,890—0,900, sondern verschieden, je nach der Herkunft der Pflanze und der Art der Gewinnung des Öls. Dasselbe gilt von dem Drehungsvermögen, da echtes Öl bald rechts-, bald linksdrehend ist. (PTr. [3.] **1095.** 1150—51). BODLÄNDER.

von Kostanecki und **Schmidt**, *Über Gentisin.* Wie Vff. kürzlich lehrten (**91.** I. 587) entsteht durch Abspaltung einer CH_2-Gruppe aus Gentisin Gentiseïn. Ersteres hat sich als Gentiseïnmonomethyläther erwiesen, wie zu vermuten war, da durch Methylierung von Gentisin, wie auch von Gentiseïn dasselbe Prod., *Gentiseïndimethyläther*, $C_{13}H_6O_3(OCH_3)_2$, entstand. Der erwartete Trimethyläther trat nicht auf. Dimethyläther: breite, hellgelbe Nadeln aus Eg., F. 167°; Alkalisalze intensiv gelb u. swl. *Monacetylverb.*, blendend weiße Nadeln; F. 189°. — Gentiseïn zeigt große Ähnlichkeit sowohl mit den Oxyxanthonen als auch mit gelben natürlichen Farbstoffen, wie Quercetin u. Rhamnetin, u. scheint das Bindeglied zwischen beiden genannten Körperklassen zu sein. (SchwW. **29.** 245—46. [28/5.* Bern. Chem. Gesellsch.].) HEFELMANN.

St. v. Kostanecki, *Über das Gentisin.* (MCh. **12.** 205—10. 30/6. [14/5.]. — C. **91.** I. 587. Bern. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Pharmazeutische Chemie.

Benoit, *Darstellung der Jodtinktur.* DORVAULT u. ANDOUARD zeigten, daß sich in älterer Tinktur neben HJ Jodäther bildet; sie schlagen deshalb vor, nur geringe Mengen davon, u. zwar in der Kälte zu bereiten. Vf. empfiehlt umgekehrt, die Jodtinktur ohne Zusatz von KJ über dem Dampfbade darzustellen, weil therapeutische Erfahrungen gelehrt haben, daß die HJ-haltige Tinktur am wirksamsten ist. (Un. **32.** 145; RepPh. **2.** 80.) HEFELMANN.

Jul. Donath, *Äthylenum bromatum, ein neues Antiepilepticum.* Das Bromkalium besitzt bei längerer Anwendung für die Patienten Nachteile, welche Vf. veranlaßten, das Äthylenbromid, $C_2H_4Br_2$, zu empfehlen. Man verabreicht es am besten in einer öligen Emulsion (5 g auf 100 Emuls. oleos., 2 gutt. Ol. menth. pip.). Die Dosis beträgt 2—3-mal täglich 30 Tropfen, steigend auf 40 Tropfen, dann auf 1 Kaffeelöffel (etwa 50 gutt.) bis auf 1 Theelöffel (70 gutt.). Diese Mengen entsprechen 0,1—0,3 g Äthylenbromid. Man kann es auch mit Milch vermengt nehmen. Die Heilerfolge sind gute gewesen. (TMon. 1891. 335; ZÖA. **29.** 322—23. 20/6.) PROSK.

Pierre Vigier, *Titrierte Lösung von Chininlaktat zu hypodermatischen Injektionen.* Die Verwendung des Chininlaktates scheiterte bisher an seinen Löslichkeitsverhältnissen. Zur Darst. nimmt Vf. 21,5 g Chininsulfat (enthaltend 16 g Chinin), l. in 500 g W., welches mit 50 g verd. H_2SO_4 (1 : 10) angesäuert ist, und läßt unter häufigem Schütteln 24 Stunden stehen, nachdem vorher 29 g NH_3 zugesetzt worden waren. Das abgeschiedene Chinin wird gewaschen, in 100 g W. verteilt, auf dem Wasserbade mit reiner Milchsäure bis zur sauren Rk., wozu 4,25 g ausreichen, versetzt, abkühlen gelassen, filtriert u. das Ganze auf 100 g aufgefüllt. 5 g dieser Lsg. enthält 1 g Laktat und jede Injektion 0,2 g. Auf dem Filter verbleibt ein Rückstand, der höchstens 0,5 g wiegt und vernachlässigt werden kann. (JPCh. [5.] **24.** 5—6. 1/7.) PROSKAUER.

Béringer, *Chinindichlorhydrat.* Nach neueren Angaben hat das Chlorhydrat des Chinins gewisse Vorzüge vor dem Sulfat; so z. B. empfehlen BEURMANN und

VILLEJEAU (Un. 1890. August) das Dichlorhydrat für subkutane Injektionen, besonders deshalb, weil es ll. in W. ist, und seine wss. Lsg. sich nicht zersetzt. Vf. unters. ein Präparat aus einer Fabrik in Philadelphia; dasselbe stellte ein amorphes Pulver vor, reagierte Lackmus gegenüber sauer u. l. sich bei gewöhnlicher Temperatur in weniger als 2 Tln. W. 1 g des Salzes verlor nach vierstündigem Behandeln auf dem Wasserbade 0,004 g u. lieferte 0,69 g AgCl (= 17,55% HCl). Das Salz enthält ferner 81% Chinin und 1,5% W. Nach 10-stdgem. Erhitzen im Wasserbade gehen 0,2% HCl fort, und es hinterbleibt eine stabile Verb. Man stellt das Dichlorhydrat dar aus 37,08 g präzipitiertem Chinin (getrocknet bei 50—52° C.) 22,82 g HCl (D. 1,16) u. 60 ccm W. Die Lsg. wird filtriert und zur Trockne eingedampft. (AmPh. März. 1891; JPCh. [5.] **24**. 31—33. 1/7.) PROSKAUER.

Alfred Dohme, *Die Opiumprüfung*. Vf. giebt dem Verfahren der Pharmakopöe der Vereinigten Staaten den Vorzug vor allen anderen, weil es reine, ungefärbte Krystalle liefert. Er fand Morphin:

	Merck-Opium,	Gehe-Opium
Nach FLÜCKIGER	9,52%	13,95%
„ SQUIBB	11,67 „	16,52 „
„ Pharm. d. V.-St.	11,44 „	15,00 „

Das Verfahren von SQUIBB liefert wegen der Unreinheit der Krystalle zu hohe Werte. Die Überführung des Morphins in Morphinpikrat (l. in 500 W. u. 800 A.) erwies sich als untauglich zur Bestimmung. (AmPh. **63**. 161; RepPh. **2**. 79.) HEFELMANN.

Alfred Dohme, *Die chemische Beschaffenheit des Opiums*. Vf. schlug den dialytischen Weg bei der Unters. ein. 50 g fein gepulverten Opiums wurden mit W. angerieben u. drei Monate lang unter Erneuerung des W. dialysiert. Die dialysierte Fl. setzte beim Eindampfen einen Nd. von mekonsaurem Ca ab, von dem abfiltriert wurde. Das sauer reagierende Filtrat enthielt Morphin, Narkotin, Narceïn, Codeïn, H_2SO_4 u. Mekonsäure. Die Analyse ergab 2,6% SO_3, 20,52% Gesamtalkaloide, darunter 11,79% Morphin. Bei der Dialyse des Opiums mittels Amylalkohol war in letzterem kein Alkaloid, wohl aber freie Mekonsäure nachweisbar. Das verwendete Opium enthielt: 3,89% Asche von der Zus. 11,14% SiO_2, 8,07% P_2O_5, 28,39% SO_3, 1,98% Fe_2O_3, 9,04% CaO, 8,31% MgO, 30,19% K_2O, 2,88% CO_2, HCl etc. Vf. zieht aus seiner Unters. folgende Schlüsse: 1. Die freie Säure im wss. Opiumauszuge ist Mekonsäure. 2. SiO_2 ist in Form von Sand vorhanden, CaO an P_2O_5 gebunden, während MgO u. K_2O wahrscheinlich an organische Säuren u. zum Teil an SO_3 gebunden sind. 3. Es ist mehr als genügend SO_3 vorhanden, um sämtliche Alkaloide, mit Ausnahme des Narkotins, als Sulfate zu binden. 4. Narkotin ist als eine schwache Base an einen Teil der Mekonsäure gebunden. (AmPh. **63**. 164; RepPharm. **2**. 79.) HEFELMANN.

P. Siedler u. **Th. Waage**, *Über den Aschengehalt der Kamala*. Wirklich reine Kamala enthält nicht mehr als 1,5% Asche, während FLÜCKIGER 1,8—2,7% und SANDAHL bis zu 4% fanden. Kamala mit nicht über 6% Asche kommt nur in ungenügenden Mengen im Handel vor, so daſs die Forderung FLÜCKIGER's, daſs eine Kamala mit 3 oder 5% Asche als verfälscht zu beanstanden sei, praktisch nicht durchgeführt werden kann. Die besten Handelsmarken ergaben den Vff. 5,2—6,6—6,8—7,5—7,8—8,1% Asche. Eine mechanische Reinigung der Handelsware liefert keine günstigen Resultate; so erhielten Vff. aus 315 kg natureller Kamala: 38 kg zu 6% Asche, 15,25 kg zu 8%, 81,5 kg zu 10%, 14 kg zu 13%, 21,5 kg zu 15%, 60 kg zu 25% u. 84,5 kg wertlose Spreu. — Die Forderung des Arzneibuches ist angesichts der Beschaffenheit der Handelsware eine zu weitgehende. (Ber. d. d. pharm. Ges. 1891. 80; RepPharm. **2**. 79.) HEFELMANN.

Th. Waage, *Harzgehalt der Jalape.* Der Harzgehalt der Jalape hat in den letzten Jahren stetig abgenommen, so dafs FLÜCKIGER zu der Vermutung kam, dafs eine teilweise Extraktion in betrügerischer Absicht schon an den Produktionsorten ausgeübt wird. Eine in Mexiko direkt aufgekaufte Quantität Knollen lieferte 16,9% Harz, während Vf. im Durchschnitte bei Handelsware 12% Harz erhielt. BELLINGRODT fand von 1851—1854 11,58%, von 1860—1890 11,6%. Vf. fordert, dafs die Bestimmung des Arzneibuches, welches nur 7% Harz verlangt, abgeändert werde, da Jalape mit mindestens 10% Harz auch heute noch im Handel vorkommt. (Ber. d. d. pharm. Ges. 1891. 87; RepPharm. **2.** 79.) HEFELMANN.

Poleck, *Das echte Macassaröl.* Vf. benutzte zur Unters. käufliches und selbstbereitetes Öl. Die stärkemehlfreien Samen von Schleichera trijuga Wildenow enthalten ca. 68% fettes Öl, das durch PAe. ausgezogen wurde, während durch Pressen der von der Schale befreiten Samen nur 45,8% erhalten wurden. Das Öl schm. bei 21—22°, die beim längeren Stehen daraus sich abscheidenden Glyceride erst bei 28° C. Die fetten Säuren waren, mit Ausnahme von 3,14% freier Ölsäure, als Glyceride vorhanden, u. zwar wurden darin 70% Ölsäure, 5% Palmitinsäure u. 25% Arachinsäure gefunden. Laurinsäure war nicht vorhanden, u. von flüchtigen Säuren konnte nur Essigsäure nachgewiesen werden. Freie Blausäure enthielt das Öl 0,03—0,05%, die Samen 0,6%. Amygdalin war in letzteren nicht nachweisbar, wohl aber dessen Zersetzungsprodd.: Blausäure, Benzaldehyd und Traubenzucker; auch kleine Mengen Rohrzucker wurden aus dem Samen krystallisiert erhalten. Übrigens stehen die Samen der Schleichera nicht isoliert da bezüglich ihres Gehaltes an Blausäure, ohne dafs in ihnen gleichzeitig Amygdalin nachgewiesen werden könnte. (Prager Rundsch.; PCH. **32.** 396. 2/7.) PROSKAUER.

Alois Quirini, *Gymnemasäure.* Zur Darst. dieser Säure (vgl. **89.** I. 632) befeuchtet man die fein gepulverte Pflanze Gymnema silvestris mit wenig 20%ig. Na_2CO_3-Lsg., läfst 48 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen u. zieht die M. nach dem Trocknen 24 Stdn. mit Bzn. aus. Die grünlichbraune Lsg. engt man auf dem Wasserbade ein u. wäscht den entstehenden grüngelben Nd. wiederholt mit Ä. aus. Die so erhaltene unreine Säure, ein graubraunes, kryst. Pulver, schmeckt säuerlich herb, l. in A., swl. in W. (1 : 100) unter Entwickelung eines schleimigen Schaumes, unl. in Ä., Chlf. u. CS_2, zers. durch Säuren. Die Salze sind selbst bei Ggw. von Alkalien unl. in W. K. 145—147°. In Dosen von 0,3—0,4 g ruft die Säure Brechreiz hervor. Da eine sehr geringe Menge der Säure selbst den unangenehmsten bitteren Geschmack anderer Präparate aufhebt, so empfiehlt Vf. eine 0,5%ige wss. Lsg. mit wenig Alkoholzusatz zum Ausspülen des Mundes vor dem Einnehmen bitterer Arzneien. Die Wirkung erstreckt sich auf die Zunge u. die ganze Mundhöhle. (Gyógysz Hetilap 1891. 370; PZtg. **36.** 401.) HEFELMANN.

M. Battandier, *Die Abwesenheit von Santonin in den Blütenköpfchen von Artemisia herba alba.* Diese Pflanze, von den Arabern Chih genannt, bedeckt in Algier, gemischt mit A. campestris L. grofse Flächen. Die Blütenköpfchen werden als wurmtreibendes Mittel angewendet. Anstatt des Santonins fand sich in denselben ein nicht kryst. Harz vor. Bei der Behandlung mit Ä. etc. blieb jene flüchtige, eigentümlich riechende Substanz der offizinellen Blütenköpfchen zurück. (JPCh. **23.** 380; RepPharm. **2.** 78.) HEFELMANN.

C. Peacock, *Heuchera americana L.* Die Zus. der sogen. Alaunwurzel von H. americ. L. (Saxifrageen) ist folgende: Fett, Wachs, Kautschuk 0,65%, Gallussäure u. Harz 0,56%, Tannin (5,55), Glykose (3,0) u. Phlobaphene (?) 20,72%, Glykose (6,09), Saccharose (3,17), Schleim u. Tannin (26,0) 9,84%, Eiweifs (1,5) u. in verd. HCl l. Extraktivstoffe 3,5%, Ca-Oxalat u. in verd. HCl l. Extraktivstoffe 4,85%,

Stärke 4,67%, W. 8,08%, Asche 6,14%, Cellulose, Lignin u. Verlust 40,99%. (AmPh. **63**. 172; RepPh. **2**. 79.) HEFELMANN.

Ludwig Reuter, *Notizen über die Strophantussamen.* Nach CRINON (Rev. des médicaments nouveaux) enthalten die Samen von Str. Kombé 9,5‰, diejenigen von Str. glaber 50‰, endlich die von Str. hispidus 6,5‰ Strophantin. Str. Kombé u. Str. glaber liefern kryst., Str. hispidus dagegen amorphes Strophantin. Letzteres ist 2,5 mal weniger giftig, als die kryst. Strophantine. Bezüglich ihrer Wirk. sind mithin die Samen von Str. glaber fünfmal giftiger, als die von Str. Kombé, u. letztere wiederum fünfmal giftiger, als die Samen von Str. hispidus. CRINON hat wegen der hohen Giftigkeit die Samen von Str. glaber, ebenso wie das Arzneibuch, von der Anwendung ausgeschlossen. Trotzdem ist die Differenz in der Wirk. von Kombé u. hispidus, welche verschiedene Strophantine enthalten, noch eine enorm grofse. (SüA. 1891. 118; RepPh. **2**. 80.) HEFELMANN.

Technische Chemie.

L. Archbutt und **R. M. Deeley,** *Die Behandlung von hartem Wasser.* Um hartes W. zum Gebrauche für Lokomotivkessel geeignet zu machen, errichtete der Vf. eine Anlage, in der in einem Bassin grofse Mengen W. auf einmal durch Zusatz von Kalkmilch u. Sodalsg. weich gemacht u. absetzen gelassen wurden. Die Chemikalien wurden schon vor der Zufügung in der berechneten Menge gemischt und mit einem Teil des W. gekocht. Um schnellere Klärung zu bewirken, wurde aufserdem noch Aluminiumsulfat oder Eisenvitriol zugesetzt; das Absetzen erfolgte noch rascher, wenn der Schlamm von der vorhergegangenen Reinigung aufgerührt wurde.

Das so gereinigte W. setzte im Kessel keinen Stein ab u. löste sogar den schon entstandenen. Dagegen zeigte sich ein anderer Übelstand, dafs sich, was vorher nicht der Fall gewesen war, in den Dampfinjektoren und Zuleitungsröhren ein aus 11% SiO_2, 43% $CaCO_3$, 25% $Mg(OH)_2$, 11% W. u. 10% anderer Bestandteile zusammengesetzter Kesselstein absetzte. Die Bildung dieses Kesselsteines erklärt sich dadurch, dafs, wie besondere Versuche ergaben, bei Ausfällung von Magnesiumcarbonat durch Kalkhydrat nur dann die gesamte Magnesia als Hydrat ausfällt, wenn etwas weniger als die theoretische Menge Kalk zugefügt wird. Bei Zusatz von überschüssigem Kalk bleibt das Magnesiahydrat zuweilen in einem kolloidalen Zustand gel., u. das Calciumcarbonat bildet ein feines krystallinisches Pulver, welches sich nur sehr langsam setzt. Eine solche Lsg. läfst sich schlecht filtrieren, und die Magnesia verstopft in kurzer Zeit das Filter. Bei der in dem Injektor erfolgenden Erwärmung des W. findet Ausscheidung der gelösten Magnesia und des Calciumcarbonates statt, und dies führt zur Bildung des Steines. Um auch diesem Übelstande zu begegnen, wurde durch das W. vor der Verwendung CO_2-haltige Luft, die durch Verbrennung von Koks erhalten worden war, geleitet. Das so mit sehr geringen Kosten weichgemachte und mit CO_2 imprägnierte W. erwies sich nicht nur in allen Teilen des Dampfkessels und des Zubehörs als vorteilhaft, da es gar keinen Kesselstein bildete, sondern ist auch für viele andere Zwecke, wie Gerben, Waschen und Färben, gut zu verwenden. (JSI. **10**. 511—19; London Section [4/5.*].) BODL.

H. Schreib, *Über den Ammoniaksodaprozefs.* Der Vf. hat die in einer kleinen Ammoniaksodaanlage erhaltene Abfalllauge, die NaCl und $CaCl_2$ enthält, dadurch nutzbar gemacht, dafs er Natriumsulfat zufügte und so einen Nd. von Gips erhielt, der als Füllmaterial für Kartonmasse, die in derselben Fabrik hergestellt wurde, Verwendung fand, während die NaCl-haltige Lsg. wieder zur Gewinnung von Ammoniaksoda verwendet wurde. Man kann auch den gefällten Gips neben HCl erhalten, wenn man H_2SO_4 oder das billigere Natriumdisulfat zur Abfalllauge zusetzt.

Es gelingt, durch diese oder ähnliche Methoden auch kleine Ammoniaksodafabriken rentabel zu machen, bezw. sich die Soda, die für irgend einen Fabriksbetrieb nötig ist, mit Nutzen selbst darzustellen, was bei den Schwankungen des Sodamarktes u. der zunehmenden Bildung von Sodaringen von Vorteil sein kann. (ChN. **63**. 4—5.)

Bodländer.

F. Fischer, *Goldiger Schiller auf Hohlglas.* Vf. bespricht zwei Methoden zur Fabrikation von Hohlgläsern, welche an der Oberfläche einen prächtigen, goldigen Metallreflex besitzen u. vornehmlich zu schwach gelb gefärbten Schutzbirnen, Schalen oder Manschetten der Kronleuchter für elektrisches Licht verwendet werden. Der Metallschiller entstammt keineswegs einem Lüsterüberzuge, sondern wird vielmehr während der Arbeit im Glasofen aus mit Ag-Lsgg. gelb gefärbtem PbO-reichem Glase dargestellt, z. B. der Zus. 100 kg Sand, 80 kg Mennige, 10 kg Borax, 30 kg Pottasche, 0,33 kg Ag_2O. Durch wiederholtes Abkühlen u. Anwärmen einer solchen Glasmasse nimmt die Intensität der gelben Farbe zu, welche später in Gelbbraun übergeht u. schliefslich leicht opalisiert. Bearbeitet man jedoch derartige Gläser in reduzierender Flamme, die stark raucht, oder hält man ein solches fertiges Glasstück noch an der Pfeife u. noch rotglühend 2—3 Min. über eine rauchende Flamme, so dafs das Glas mit einer Rufsschicht bedeckt wird, so zeigt die Oberfläche nach dem Erkalten einen schönen, schimmernden Metallglanz. Letzterer ist um so stärker, je heifser das betreffende Glas beim Anrauchen war, oder je länger es in dieser Temperatur dem Anrauchen ausgesetzt wurde. Die reduzierende Flamme bewirkt eine oberflächliche Ausscheidung von metallischem Ag, das den Metallreflex bei der Daraufsicht bildet, während bei der Durchsicht dieser Schimmer ganz verschwindet u. nur die gelbe Färbung des Glases in Erscheinung tritt. Das mit Ag gefärbte Glas wird zumeist als inneres oder äufseres Überfangglas für Perlmutter-, Opal- oder Krystallglas benützt. Die Überfanggläser müssen reich an Pb, ziemlich reich an Ag, so weich wie französisches Bleiglas sein und bei der Bearbeitung in direkte Berührung mit der reduzierenden Flamme kommen. — Schillernde Regenbogenfarben in der Durchsicht lassen sich erzielen, wenn man dunkel gefärbtes blaues, gelbes u. Goldrubinglas in erbsengrofse Stücke zerstöfst, letztere innig mischt u. darin mehrmals bei wiederholtem Anwärmen den aufgenommenen Krystallglasposten taucht. Die darauf mit Silbergelb aufsen oder innen versehenen Glasposten werden in eine optische Vorblasform geblasen u., wie oben erläutert, durch Anrauchen fertig gestellt. — Da, wo kein Glasofen zur Verfügung steht, geschieht die Darst. des Metallschillers nach einem komplizierteren Verfahren, das auf dem bekannten Gelbätzen der Gläser beruht. Am besten gelingt dieses Verfahren bei CaO-armen oder CaO-freien Alkalisilikaten. Man bestreicht die Gläser entweder mit einer Mischung von 1 Tl. trockenem AgCl, 5—6 Tln. Pfeifenthon u. etwas Damarharz, in Terpentinöl abgerieben, und verfährt weiter, wie unten angegeben; oder besser noch bedient man sich, speziell für getrübte Gläser, des Einstaubverfahrens. Das Einbrennen derart gestrichener oder gestaubter Gläser geschieht in der Malermuffel bei dunkler Rotglut während $1^1/_2$—2 Stdn. Es entstehen dabei Ag-Dämpfe, die von der rotglühenden Glasoberfläche aufgenommen werden u. deren Gelbfärbung verursachen. Nach dem Erkalten entfernt man den Thonüberzug durch Erweichen in W. u. behandelt die Gläser in der reduzierenden Flamme. (Sprechsaal; PNO. **46**. 142—43.) Hefelmann.

Max Paulovich, *Die technische Verwendung der Hochofenschlacken.* Die Hochofenschlacke macht etwa 50% vom Gew. des erzeugten Roheisens u. etwa das fünffache Vol. desselben aus. Am besten lassen sich diese Schlacken verwerten, wenn dieselben hydraulische Eigenschaften zeigen. So werden Schlacken von Koksroheisen, welche stets basischer als solche von Holzkohlenroheisen sind, zur Darstellung von Schlackencement benutzt, welche immer noch einen Silicierungsgrad von 0,8—0,97 besitzen (Cement: 0,55—0,83). Der Schlackencement kommt als Puzzolancement in

den Handel, u. die Mörtel daraus zeigen betr. ihrer Festigkeit sehr zufriedenstellende Resultate. Außerdem findet Hochofenschlacke Verwendung als Beschotterungsmaterial beim Straßen- u. Wegebau. Als Ersatz des Schlägelschotters ist indes nur die dichte, druck- u. abreibfeste Graueisenschlacke geeignet. Ferner wird Schlacke zur Pflasterung verwendet, u. zwar entweder in Würfelform zur Darst. von Trottoirs, oder aber zur Darst. des Metallic- oder Metallpflasters von Wilkes, das zuerst in England und Belgien verwendet wurde. Es ist ein Gemisch von 3 Volumteilen Schlacke, wovon 2 Tle. sog. Rieselschotter (Schlacke in Nußgröße) u. 1 Tl. Rieselsand (Schlacke unter 3 mm Korngröße) sind, u. 1 Tl. Cement. Dieses Pflaster ist in hohem Grade fest, widerstandsfähig, elastisch, wird bei Regenwetter nicht schlüpfrig, in der Wärme nicht weich. Die M. dient auch zu Pflasterplatten, Wasserbassins, feuersicheren Fuß- u. Dachböden, Treppen etc. Eine weitere Benutzung findet die Schlacke als Schlackenwolle, welche als schlechter Wärmeleiter zur Isolierung von Dampfrohren, Eiskellern und Fußbodenfüllungen, allerdings in beschränktem Maße dient. — Als Schwerpunkt der Verwertung der Schlacke bezeichnet Vf. die Verwendung zu Schlackenziegeln. Man benutzt dazu die durch Einleiten von Hochofenschlacke in k. W. erhaltene granulierte Schlacke, die mit ungelöschtem Weißkalk im Volumverhältnis 4:1 innig gemischt wird. Das Mischen und Pressen der M. erfolgt durch Maschinen. Die gepreßten Ziegel werden nur an der Luft, 6—10 Monate lang, getrocknet. Schlackenziegel eignen sich für Tagmauerwerk, sowie auch für Bauten unter W.; gegen Hitze sind sie weniger widerstandsfähig als Lehmziegel. Dieselben nehmen langsam bis zu 12,4% W. auf. Die Druckfestigkeit pro 1 qcm beträgt 148, bez. 146 kg, für an der Luft u. unter W. ausgefrorenen Ziegel 143, bez. 140 kg. Zur Herstellung eines solchen Mauerwerkes verwende man stets dickflüssigen Mörtel. (Woch. d. öst. Ing.- u. Archit.-Ver.; Th. 15. 444—45.) Hefelmann.

H. Hecht, *Die Thone von Briesen, Johnsdorf, Korbel-Lhotta, Groß-Oppatowitz und Pamietitz.* Die Thone sind feuerfest u. sind zwischen Sandsteinfelsen der Kreideformation in Mähren eingelagert; zum Teil bilden sie das Liegende von Braunkohle. Die Analyse von 8 Sorten Briesener Thon ergab:

Thon	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO_2	44,87	45,01	46,65	43,48	45,61	46,13	47,46	45,57
TiO_2	—	—	Spuren	—	—	0,16	Spuren	Spuren
Al_2O_3	39,67	39,71	36,92	39,43	39,31	36,24	37,58	39,02
Fe_2O_3	1,14	0,81	1,36	1,61	1,13	1,28	0,98	1,61
CaO	0,67	0,12	0,41	0,22	0,37	0,60	0,33	0,54
MgO	Spuren	Spuren	0,75	Spuren	Spuren	0,12	0,17	0,26
K_2O	0,67	0,99	0,50	0,34	0,66	0,83	0,90	0,54
SO_3	Spuren	—	0,12	—	Spuren	Spuren	Spuren	0,11
Glühverlust	12,95	13,30	13,60	15,26	13,25	14,68	13,07	12,85
Summe	100,15	99,94	100,31	100,34	100,33	100,03	100,49	100,50
In gebranntem Zustande enthalten die Thone:								
SiO_2	51,43	51,95	53,80	51,10	52,37	54,04	54,28	51,99
Al_2O_3	45,57	45,83	42,58	46,34	45,26	42,46	43,00	44,52
Die rationelle Analyse ergab:								
Thon	99,07	99,20	99,61	99,53	99,67	93,72	99,36	98,91
Quarz	0,32	0,41	} 0,39	0,09	—	2,82	0,05	—
Feldspat	0,61	0,39	}	0,38	0,33	3,46	0,59	1,09
Die Schmelzbarkeit ist verglichen mit den Seger'schen Brennkegeln:								
	35	>35	34	35	>35	34—35	35	33—34

(Th. 15. 461—62.) Bodländer.

Leo, *Der basische Martinofen mit Magnesiaausfütterung.* Wie vorher bereits das Windfrischen in der Birne, spaltete sich vor wenig mehr als 10 Jahren der Martinprozeſs in zwei Arten; neben das bis dahin allein übliche saure Verfahren trat das basische. Letzteres gestattet nahezu unbeschränkt die Verwendung minderwertiger Abfälle, die Zugutemachung jedes Roheisens, sofern dasselbe bestimmte Grenzen im S-Gehalte nicht überschreitet, so daſs z. B. Einsätze mit bis 60 und mehr Gew.-Tln. luxemburg-lothringischen Roheisens mit 2% P-Gehalt zu einem vorzüglichen Prod. verarbeitet werden können. Selbst aus Rohmaterialien recht zweifelhafter Beschaffenheit ist der Martinblock das vollkommenste und billigste Material für die Blech-, Feinblech- u. Drahtfabrikation. Die weichen Sorten sind vorzüglich schweiſsbar; die härtesten Federstahlsorten sind nicht mehr schwierig darzustellen unter Zuhilfenahme des Rückkohlungsverfahrens mit festem C nach DARBY und THIELEN.

Als „Zustellungsmaterial" für den basischen Martinofen kommen heute fast nur Dolomit und Magnesit in Frage, beide in Form von gebrannter, mehr oder weniger vorgerichteter Ware und als Ziegel. Chromerz ist immer mehr verdrängt worden, zumal aus ökonomischen Rücksichten. Das zuverlässigste der beiden MgO-Zustellungsmaterialien ist der Magnesit, da er erstens nicht wie Dolomit hygroskopisch ist und sich deshalb längere Zeit magazinieren läſst, u. zweitens haltbarer im Betriebe ist u. sich leichter rein in guter Beschaffenheit beziehen läſst. Martinofen-Magnesit ist in den steirischen Kalkalpen vorhanden u. aufgeschlossen, u. zeigt nach C. SPÄTER der Veitsche sintergebrannte Magnesit nachstehende Zus.: 3,07% SiO_2; 7,72% FeO; 0,43% Al_2O_3; 3,48% CaO u. 83,84% MgO. Er verhält sich SiO_2 gegenüber völlig indifferent, so daſs die Einschaltung eines isolierenden Mediums zwischen dem Silikatgewölbe des Martinofens und der aus ihm hergestellten Umwandung entbehrlich wird, und daſs Magnesit sogar als Medium zwischen Dolomitwand u. Silikatgewölbe verwendbar ist. Nur Al_2O_3 ist möglichst fern zu halten. Nach Verss. von H. SEGER behalten die Veitschen Magnesitziegel bei einer weit über den F. des Pt gehenden Temperatur ihre Form und übertreffen alle feuerfesten Thone in dieser Beziehung. Magnesiaziegel haben sich wegen ihrer Widerstandsfähigkeit gegen SiO_2 auch bei Verwendung im Glaswannenofen u. als Ausfütterung des Untergestelles eines Eisenhochofens bewährt. Auf einem Magnesiaziegelunterbau kann man einen Dolomitherd aufstampfen und eine Dolomitschicht auf einen Magnesiastampfherd aufbrennen, um den korrodierenden Einfluſs der SiO_2 basischer Schlacken fast zum Verschwinden zu bringen. — Vf. beschreibt eingehend geeignete Anlagen des basischen Martinofens in Deutschland u. Österreich, um dann den Aufbau eines MgO-Herdes zu skizzieren. Als Unterbau des basischen Ofens, Sinterherdes oder Stampfherdes, wählt man thunlichst einen solchen aus Magnesiaziegeln. Beim Stampfherde dient als Bindemittel des Magnesits absolut trockener Steinkohlenteer; auch der Magnesit muſs scharf getrocknet sein. Der Teer darf sich in hoher Hitze nicht aufblähen, sondern nur zusammenziehen. Zu Teermörtel ist feingemahlener sintergebrannter Magnesit zu nehmen, zu Stampfmasse ein Magnesit mit 25% Mehl und 75% Körnern von 2—5 mm u. von Erbsen-, Bohnen- u. Nuſsgröſse. Der Teerzusatz bei Mörtel u. Stampfmasse beträgt 8—12% vom Magnesitgewicht. Anstatt mit Teer bindet man vielfach Magnesit auch mit Dolomitmilch. — Zur Herstellung des Sinterherdes verwendet man feingemahlenen, sintergebrannten Magnesit, vermischt mit 5% ebenso gemahlener reiner basischer Martinschlacke, welche 10—15% SiO_2, 2,5—3,5% Al_2O_3 u. 18—30% CaO enthält; auch gemahlenen Walzensinter und Hammerschlag benutzt man als Zuschlag. Der Unterbau des Sinterherdes ist ebenfalls aus Magnesiaziegeln aufgeführt, die mit Schlackenmagnesitpulver fugendicht verlegt werden. Darüber werden drei Schichten, nicht über 10 mm hoch, von Schlackenmagnesitgemisch eingetragen, geebnet u. eingesintert. Die Herstellung dauert 42—48 Stdn.;

die Haltbarkeit ist eine fast unbegrenzte u. der Kohleverbrauch weit ökonomischer, als bei dem Magnesiastampfherde. (D. **280**. 260—64.) HEFELMANN.

Josef Klaudy, *Über das Aluminium.* Vf. bespricht die Geschichte der Al-Fabrikation in ihren wichtigsten Epochen, um sich dann zur Besprechung des praktischen Wertes des Al u. seiner Legierungen zu wenden (vgl. KOSMANN **90**. II. 178. 496). Erwähnt sei, daſs ein Tochterunternehmen der Neuhausener Gesellschaft in der Sociéte électrometallurgique française zu Froges (Isère) entstanden ist, welchem eine Wasserkraft von 600 e zu Gebote steht u. das täglich 400 kg Al erzeugt. Der Verbrauch an Elektrodenkohle beträgt pro 1 kg Al 1 kg. Eine neue Methode ist die von A. MINET, welche von BERNHARD in Creil (Oise) ausgeübt wird. Dieselbe beruht auf der Zers. von geschmolzenem Al-Fluorid-Fluor-Na (30—40%) u. NaCl (70 bis 60%) durch einen Strom mit 4—5 Volt Tension. Fluor wird dabei zu 60% regeneriert, indem es in Al_2O_3-Milch geleitet wird u. die Zus. des Bades durch Eintragen von Al_2F_6 konstant gehalten. Damit der Tiegel dem Fluor widersteht, ist er in Zweigleitung mit der Kathode, u. bei Darst. von Legierungen besteht er aus dem entsprechenden Metalle. — In Lend (Salzburg) beabsichtigt man, eine Zweigfabrik der Neuhausener Anlage zu gründen u. das W. der Ache zu benutzen. Die Anlage soll gröſser als die Neuhausener werden. Das Kraftwasser soll mit 90 m Druckhöhe den Turbinen zuflieſsen. Bei vollem Wasservorrate im Sommer wird die Kraft auf 7000 e u. die Minimalkraftausbeute im Winter auf 2—3000 e geschätzt. (Ö. **39**. 221—24.) HEFELMANN.

Gaillot, *Wert und Analysen gefrorener Rüben.* Der Schaden, welcher durch das Frieren der Rüben entsteht, wird oft durch das Zerfrieren der Zellen erklärt. Dies ist indes falsch, denn die mikroskopische Unters. der gefrorenen Rüben und anderer gefrorenen Pflanzenteile zeigt keine derartigen Verletzungen. Wohl beobachtet man Eiskrystalle in den Intercellulargängen, jedoch findet keine Reiſsung der Zellmembran statt, u. der Austritt der Fl. kann daher nur durch Exosmose durch den durch Frost getöteten Primordialschlauch stattgefunden haben. Bei den ersten Verss., welche Vf. anstellte, wurden Rüben bei +15° mit einer gewöhnlichen Trommelreibe zerrieben. Die ziemlich groben Reibsel wurden gut gemischt u. zum Teil abgepreſst u. ergaben einen Saft von D_{15}. 1,077. Dieser Saft enthielt 16,90 g Zucker im Zehntelliter, was einem Reinheitsquotienten von 84,4 entspricht. Ein anderer Teil der Reibsel, der eine Nacht lang einer Temperatur von —10° ausgesetzt war u. dann den anderen Tag aufgetaut war, ergab einen Saft von D_{15}. 1,0765 u. enthielt im Zehntelliter 16,97 g Zucker, was einem Reinheitsquotienten von 85,3 entsprach. Man hatte also etwas weniger Dichtigkeit, aber etwas mehr Reinheit als beim ersten Vers. Diese Thatsache erklärt sich auf folgende Weise: Der Frost tötete das Protoplasma in den groſsen u. kleinen Zellen, so daſs durch das Pressen der Saft aus allen Zellen extrahiert wurde, natürlich nicht vollständig, denn das ist unmöglich, aber man hatte Saft aus allen Zellen. Es könnte also scheinen, daſs die bei den gefrorenen Rüben bestimmte Dichtigkeit genauer sei, als die bei den gesunden Rüben bestimmte. Vf. glaubt jedoch, daſs man diesen Schluſs nicht zu rasch ziehen darf, indem er darauf hinweist, daſs der wässerige Teil des Zellinhaltes während des Gefrierens aus den Zellen ausgetreten u. dadurch die Dichtigkeit des extrahierten Saftes verringert ist. Nun ist aber die Reinheit des aus den gefrorenen Rüben extrahierten Saftes gröſser, als bei normalen Rüben. Man weiſs jedoch, daſs die jungen Zellen einen weniger dicken aber reineren Saft als die alten Zellen enthalten, u. daſs ein Gemisch des Saftes dieser beiden Zellenarten, wie der durch Pressen der mit der KEIL'schen Reibe gewonnenen Pülpe extrahierte, im allgemeinen etwas weniger dick, aber ein wenig reiner ist, als der mittels Pressen von gewöhnlicher Reibe erhaltene. Vf. hält dafür, daſs Frost, dem ein vollständiges Auftauen folgt, keine groſse Ände-

rung in der Dichtigkeit des Saftes herbeiführt. Daſs der Zuckergehalt dabei nicht beeinträchtigt wird, hat die Erfahrung lange bewiesen.

Um die Dichtigkeit der gefrorenen Rübe zu bestimmen, muſs man die Rübe vollständig auftauen, da, wenn diese Vorsichtsmaſsregel nicht beachtet wird, die Dichtigkeitsbestimmung rein illusorisch ist. In der leicht gefrorenen Rübe befindet sich noch flüssige M., wie eine Art Sirup, der sehr zuckerreich ist, u. dessen Reinheit ein wenig gröſser ist, als diejenige des Saftes, welchen man bei höherer Temperatur extrahiert. (NZRb. **26**. 261—62. 10/6.) Sachsse.

Reinigung von Zuckerlösungen *mittels Wasserstoffsuperoxydes.* Man versetzt die CaO-haltigen Sirupe u. Melassen mit $^1/_{20}$—5% H_2O_2-Lsg. u. darauf mit H_3PO_4 u. MgO, u. trennt sie von dem sich bildenden Nd. Die auf diese Weise gereinigten Zuckerlsgg. werden zum Decken von Rohzucker, u. die hierbei ablaufenden Sirupe statt H_2O_2-Lsg. zum Einbringen in andere zuckerhaltige Fll. verwendet. Ferner versetzt man die Lsgg. mit Salicylsäure, um Zuckerverluste infolge von Zerss. bei diesem patentierten Verfahren zu vermeiden. (PNO. **46**. 143. Brüssel.) Hefelm.

J. M. du Beaufret, *Vermeidung der Kalksalze und gleichmäſsige Zusammensetzung der Sirupe mit Füllmassen durch das patentierte Natron-Barytverfahren.* Die Reinigung der Rübensäfte durch $Ba(OH)_2$ u. Na_2CO_3 beruht auf der Eigenschaft des $Ba(OH)_2$, mit gewissen organischen Bestandteilen der Rüben Verbb. zu bilden, die in W. unl. u. durch CO_2 unzers. sind, so daſs die Bild. von l. organischen Ca-Salzen vermieden wird. Der Na_2CO_3-Zusatz in der Diffusion bezweckt, die Entstehung der Ba-Verbb. zu begünstigen, indem l. organische Na-Salze gebildet u. dann durch $Ba(OH)_2$ in unl. Verbb. übergeführt werden. — Man bestreut die frischen Schnitzel mit gepulverter 90—92%ig. Solvay-Soda (1 kg Na_2CO_3 auf 1000 kg Rüben), zieht aus 1170 kg Schnitzel 12 hl Saft von wenigstens 1,045 ab u. erhitzt schnell auf 85°; dann fügt man 1,170 kg $Ba(OH)_2$ in Form von Milch hinzu u. erhält die Temperatur einige Minuten lang. Es entsteht sofort ein deutlicher, sich gut absetzender Nd. Hierauf fügt man 50 l Kalkmilch von 25° Bé. (10 kg CaO) auf 10 hl Saft mit 10 kg Zucker hinzu. Der Kalkzusatz genügt für die ganze Campagne, die $Ba(OH)_2$-Menge muſs, wenn die Rüben schlechter werden, noch vermehrt werden. — Die weitere Arbeit ist die gewöhnliche. — Als Vorteile des Verfs. werden folgende angegeben: Unveränderte Regelmäſsigkeit der Arbeit, auch bei angegriffenen oder unreifen Rüben, Schnelligkeit der Fabrikation (4 : 5), Ersparnis an Kalk, vollständige Ausscheidung des letzteren in der Arbeit, schnelle Krystallisation. Die Säfte sind hell u. funkelnd klar, Verdampfen u. Kochen gehen schnell u. ohne Krustenbild. von statten. Die Füllmasse ist frei von organischen Ca-Salzen, Salz- u. Reinheitskoeffizienten konstant, die Ausbeute an Zucker immer die gleiche, u. die Nachprodd. krystallisieren schnell u. sind von hellerer Farbe. Die zu verwendenden Mengen Na_2CO_3 und $Ba(OH)_2$ sind unmittelbar vorher genau zu bestimmen. Die Red. d. ZRüb. weist mit Recht auf das bedenkliche eines Zusatzes so groſser Mengen des giftigen $Ba(OH)_2$ (5,85 kg auf 5000 Ztr. Rüben) hin. (Bull. assoc. chim. **8**. Nr. 9; ZRüb. 1891. 396 bis 399.) Hefelmann.

J. Berger, *Zur Fabrikation der Reisstärke* (vgl. **90**. II. 930. 1038). Vf. kommt nochmals auf das bisherige unrationelle Einweichen des Reises (**90**. II. 1038) zurück, das in der Praxis viel zu sehr als ein mechanischer Vorgang aufgefaſst werde, während es in erster Linie ein rein chemischer Prozeſs, nämlich die Löslichmachung des Proteïns bezwecke, welche am ehesten durch kontinuierliche Auslaugung mit NaOH-Lsg. erreicht werden könne. CaO, SrO, BaO empfehlen sich als Ersatz des NaOH nicht, auch NH_3 wirkt weniger lösend als jenes, kann aber konzentrierter angewendet u. stets durch Destillation aus den ablaufenden Laugen wieder gewonnen werden. NH_3 macht indes den Reis nur weich, ohne Proteïn so vollständig zu l.

wie NaOH. Die aufeinanderfolgende Verwendung mehrerer Lösungsmittel, z. B. erst von NaOH, darauf von Säure, möchte Vf. aus technischen Gründen nicht befürworten, glaubt jedoch auf grund seiner Verss. folgendes Verfahren empfehlen zu dürfen. Man laugt den Reis erst systematisch mit NaOH-Lsg. aus, entfernt darauf durch Auswaschen das zurückgehaltene NaOH u. den l. Kleber u. bringt schliefslich das unl. zurückgebliebene Protein durch künstliche Mittel (Zusatz von Abfällen) eingeleitete Gärung in Lsg. Die Reihenfolge der Operationen kann auch eine andere sein; jedenfalls geht dadurch der Kleber nicht verloren, und ebenso keine Stärke. (ChZ. **15**. 843—44.) HEFELMANN.

Dams, *Der schwefligsaure Kalk.* Vf. hat Verss. über Anwendung u. Wirk. des schwefligsauren Kalkes als Zusatz zu den frischen Maischen nach der Zuckerbild., wie es namentlich von HEINZELMANN neuerdings (**91**. I. 850) empfohlen wurde, angestellt. Wie aus den mitgeteilten Tabellen ersichtlich, hat die Anwendung des schwefligsauren Kalkes bei diesen Verss. keine Wirk. gehabt. Die Maischen waren dadurch nicht besser vergoren, hatten nicht weniger Säure u. auch der Spiritusertrag war kein besserer. Die Bottiche erhielten 1—1,5 l schwefligsauren Kalk. Seine Absicht, bis auf 2 l pro Bottich zu steigen, gab Vf. auf, weil bei 1,5 l schon eine sehr starke H_2S-Entwickelung stattfand, u. Vf. fürchtete, durch einen höheren Zusatz der Maische u. der Gärung zu schaden, überhaupt im Zweifel war, ob ein so grofser Zusatz der Nachverzuckerung nicht nachteilig sein würde. Bei dem Zusatze von 1 l pro Bottich entwickelten sich solche Gase nicht. Nach Meinung des Vfs. kann die Anwendung des schwefligsauren Kalkes nur da von einigem Nutzen sein, wo ungesundes u. fauliges Material verarbeitet werden mufs, welches infolge der Fäule schon einen Gärungsprozefs durchgemacht hat, u. wo deshalb mehr Neigung zur Säurebild. vorhanden, als dies bei gesundem Materiale der Fall ist, ganz besonders aber da, wo es an dem nötigen Dampfdrucke fehlt u. den Kartoffeln ein Überdruck von wenigstens vier Atmosphären nicht gegeben werden kann. (ZSp. **14**. 133—34. 6/5.) SACHSSE.

A. Scala. *Der Rum und seine Verfälschungen.* Der natürliche Rum kann von einem künstlichen Rum oder einem verschnittenen Rum, d. h. einem Rum, der durch Verdünnung eines natürlichen Prod. mit Rübenspiritus dargestellt worden ist, durch folgende Kennzeichen unterschieden werden: 1. durch die Menge der Äther, des A. u. manchmal des Extrakts u. der Asche, die häufig in dem künstlichen Rum sehr verschieden ist von der in dem natürlichen Rum enthaltenen Menge. 2. durch die Rk. der Schwefelsäure auf das wss. Destillat, welches sich bei dem natürlichen Rum rotviolett färbt, schwächer in dem verschnittenen Rum und gar nicht in dem vollständig künstlichen Rum. 3. durch die Eigenschaften des wss. Destillats, welches, auf der Hand verrieben, einen starken, lange bleibenden Geruch giebt, der bei dem verschnittenen Rum schwach ist und bei dem künstlichen Rum vollständig fehlt. Die Methode von RÖSE giebt keine sicheren Resultate. (Gz. **21**. 396—414. 15/4.) SACHSSE.

D. B. Dott, *Methylierter Spiritus.* Die Verwendung des methylierten Spiritus zur Darst. von pharmazeutischen u. chemischen Präparaten führt zu manchen Nachteilen, die vermieden werden könnten, wenn ein Gemisch von Aceton u. reinem Methylalkohol zur Denaturierung angewandt werden dürfte. Aceton hat einen genügend auffälligen Geruch u. schlechten Geschmack, Methylalkohol bietet den Steuerbehörden den Vorteil, dafs er sich schlecht durch Destillation oder chemische Prozesse entfernen läfst; eine Täuschung der Steuerbehörden könnte also bei Anwendung dieses Denaturierungsmittels ebenso wenig eintreten, als bei dem jetzt (in England) vorgeschriebenen, vor dem es den Vorteil besitzt, keinen färbenden oder riechenden Rückstand bei der Entfernung durch Destillation zu hinterlassen. (JSI. **10**. 447 bis 448. Glasgow and Scottish Section. Edinburgh. [5/5.*].) BODLÄNDER.

Ed. Mohler, *Zusammensetzung der Branntweine und Alkohole.* Nach den früher (91. I. 557) erwähnten Methoden hat Vf. eine große Anzahl derartiger Fll. analysiert u. giebt deren Zus. Zwischen den natürlichen u. künstlichen Branntweinen besteht eine beträchtliche quantitative Verschiedenheit. Die ersteren enthalten manchmal zehnmal weniger dem Äthylalkohol fremde Bestandteile als die zweiten. Dieses Resultat ist verständlich, denn es ist augenscheinlich, daſs die natürlichen Branntweine ihr besonderes Bouquet eben den fremden Bestandteilen verdanken, während der Fabrikant künstlicher Branntweine ein Interesse daran hat, möglichst reinen A. zu benutzen, der sich zu allen seinen Operationen eignet und durch Zusatz einer geringen Menge riechender Stoffe je nach dem den Geschmack von Rum, Kognak oder Kirsch erhalten soll. Es ist möglich, auf Grund dieser Unterschiede künstliche und natürliche Branntweine chemisch zu erkennen. (BPar. [3.] **5.** 750—58. 20/5.) SACHSSE.

Joh. Ernst Brauer, *Die antiseptische Wirkung des sauren schwefligsauren Kalkes bei Verarbeitung minderwertigen Maischmaterials.* Verss. mittels $CaH_2(SO_3)_2$ die Ausbeute beim Vermaischen und Vergären der Maischen aus erfrorenen, wieder aufgetauten u. stark in Fäulnis übergegangenen Kartoffeln zu erhöhen, führten zu nachstehenden Resultaten: 1. $CaH_2(SO_3)_2$ entwickelt eine stark antiseptische Wirk. bei Verarbeitung schlechter und fauliger Materialien, indem die damit behandelten Maischen eine geringere Säurezunahme während der Gärung, eine weit bessere Vergärung zeigten und somit auch höhere Alkoholerträge ergaben. — 2. Die Wirkung des $CaH_2(SO_3)_2$ ist dieselbe, ganz gleich, ob man denselben nach dem Ausblasen oder bei 25° den Maischen zusetzt. — 3. Bei Verarbeitung guten Materials ist die Wirk. gering. — 4. Die Thätigkeit der Hefe wird selbst durch einen Zusatz von 1,5 l $CaH_2(SO_3)_2$-Lsg. (22° Bllg.) pro 1000 l Maische nicht gestört, auch ist die Nachwirkung der Diastase nicht geschädigt worden, weil eine bessere Vergärung der Maischen eintrat. Erstere Thatsache hat schon LINOSSIER konstatiert. — 5. Die Entw. von H_2S ist bei Zusatz von $CaH_2(SO_3)_2$ bedeutend geringer als bei Anwendung anderer Bisulfite; dagegen werden die kupfernen u. eisernen Geräte von $CaH_2(SO_3)_2$ ebenfalls stark angegriffen. — Ein normaler Betrieb läſst sich bei Verarbeitung schlechter, resp. fauliger Maischmaterialien trotz Zusatz von $CaH_2(SO_3)_2$ nicht erzielen; der Betrieb wird aber dadurch merklich gebessert. Die Anwendung des $CaH_2(SO_3)_2$ ist somit bei Verarbeitung schlechter, namentlich fauliger Maischmaterialien empfehlenswert. (ZSp. **14.** 159.) HEFELMANN.

Alfred H. Allen, *Ergänzende Bemerkungen über die Chemie des Whiskys* (vgl. 91. I. 1100). Wenn man für die Bestimmung der im Branntwein enthaltenen Ä. die zu deren Verseifung verbrauchte Menge Alkali ermittelt, muſs man beachten, daſs auch Aldehyde dabei zum Teil zersetzt werden u. einen Teil des Alkalis verbrauchen. Insbesondere reagiert *Furfurol* quantitativ nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Furfurol}}{2C_5H_4O_2} + KHO = \underset{\text{Brenzschleims. Kali}}{KC_5H_3O_3} + \underset{\text{Furfurylalkohol.}}{C_5H_6O_2}$$

Man kann die Aldehyde von den Äthern trennen, indem man 100 ccm des zu prüfenden Weingeists mit 1 ccm Anilin und 1 ccm Phosphorsäure, D. 1,442, versetzt und destilliert, wobei Furfurol u. die anderen Aldehyde nicht übergehen, wohl aber die Äther.

Die Anwendung des Permanganats zur Bestimmung des Amylalkohols durch Oxydation zu Valeriansäure unterliegt dem Bedenken, daſs das käufliche Permanganat geringe Mengen des isomorphen Kaliumperchlorats enthält, und daſs bei der Dest. neben Valeriansäure auch Überchlorsäure übergeht und bei der Titrierung mit als Valeriansäure bestimmt wird. Daſs eine nach den Sauerstoffsäuren des Chlors riechende, sauer reagierende Fl. bei Dest. von Permanganat mit H_2SO_4, welche beide

von HCl frei waren, übergeht, wurde experimentell bewiesen. Auch reines Chlf. giebt bei Behandlung mit saurer Permanganatlsg. ein Destillat, welches Spuren von Chlorverbb. enthält.

Gelegentlich dieser Untersuchungen wurde beobachtet, daſs die angewandten Korke eine nicht unbeträchtliche Menge von Valeriansäure und von Amylalkohol absorbierten. Besondere Versuche, in denen Eichenholzspäne mit einem A. mit 0,75 % Fuselöl geschüttelt, darauf zwischen Filtrierpapier getrocknet u. mit Wasserdampf destilliert wurden, ergaben, daſs sie 6 % ihres Gewichtes u. 11 % des in ihnen enthaltenen A. an Amylalkohol enthielten. Verss. mit Korkstückchen gaben ähnliche, aber nicht ganz so groſse Zahlen. Die reinigende Wirkung des Lagerns von Whisky in Eichenfässern wird durch diese Versuche erklärt. Eine Bestätigung fand diese Erklärung durch die Analysen von dem „Grog" genannten Produkt, welches durch Behandlung alter Branntweinfässer mit Wasserdampf gewonnen wird. In diesem Prod. sind auf 100 Teile A. fast 1 Teil höhere Alkohole enthalten, während der gewöhnliche schottische Whisky nur 0,27 u. der irische nur 0,20 Teile enthält. Die Menge der Äther im „Grog" unterscheidet sich nicht wesentlich von der in gleichverdünntem schottischen Whisky enthaltenen Menge. Bei der fraktionierten Dest. des Whisky geht in das erste Destillat die Hauptmenge der Ä. und des Aldehyds, in das zweite die gesamten höheren Alkohole, kein Aldehyd, viel Furfurol u. der Rest der Äther über. — Man kann die groſse Menge der höheren A. in dem Holze der alten Fässer nicht dadurch erklären, daſs bei der Verdunstung vorwiegend der Äthylalkohol weggegangen und das Holz deshalb an höheren A. angereichert worden sei; denn dagegen sprechen die oben erwähnten Versuche mit den Eichenholzspänen. Neben der auswählenden Absorption der höheren Alkohole übt das Holz wahrscheinlich eine oxydierende Wirkung auf den Aldehyd und eine ätherifizierende Wirkung auf Essigsäure und A. aus. (JSI. **10.** 519—21. London Section [4/5.*].)
BODLÄNDER.

N. Passerini, *Gärung des Mostes in geschlossenen oder in offenen Behältern.* Vf. bemerkt, daſs in hermetisch geschlossenen Behältern der Wein reicher an A. u. ärmer an Säure wird. Dagegen wird der Gehalt an A. um so kleiner u. der Gehalt an Gesamtsäure um so gröſser, je mehr die gärende Fl. der Luft zugänglich ist. Die Vermehrung der Säure rührt von der Bild. flüchtiger Säuren u. besonders von Essigsäure her. (WBr. **8.** 782. 26/6.)
SACHSSE.

Sochaczewski, *Verfahren zur sofortigen Ermittelung von gezuckerten Weinen in natürlichen Weiſsweinen.* Das Verfahren gründet sich auf die Beobachtung, daſs gezuckerte Weine mehr Farbstoffe u. Gerbstoffe enthalten als Naturweine. — In ein konisches Reagensglas giebt man 20 g des betr. Weines u. 1,5—2 g festes $NaHCO_3$ bis zur alkal. Rk. u. rührt um. Naturwein färbt sich, so behandelt, schwach grünlich, im durchscheinenden Lichte kastanienbraun u. bleibt klar zunächst. Allmählich setzt sich ein geringer schwärzlicher Nd. ab. Gezuckerter Wein verfärbt sich, ebenso behandelt, anfangs nicht, giebt jedoch nach einigen Stunden eine Trübung und schmutzig ziegelrote oder blaugrüne Färbung, ebenfalls kastanienbraun, im durchscheinenden Lichte. Allmählich setzt sich jedoch ein sehr voluminöser Nd. ab, welcher sich selbst nach 10 Stdn. noch nicht völlig aus der Fl. abgeschieden hat. Mischungen von gezuckerten u. Naturweinen verhalten sich wie gezuckerte Weine, und zwar um so ausgeprägter, je gröſser der Zuckergehalt ist. (Un. **32.** 209; ChZ. **15.** Rep. 165.)
HEFELMANN.

Franz Ravizza, *Über den Einfluſs der Temperatur und der Konzentration des Mostes auf die Gärung.* Die Verss. wurden mit Traubenmost bei 12°, 25°, 35° u. 42° C. angestellt. Bei jeder Temperatur wurden drei Sorten von Most mit einem Gehalte von 231, 144 u. 100 g Traubenzucker, bez. von 249, 166 u. 100 g Gehalt

pro Liter der Gärung unterworfen u. jeden Tag die vergorene Zuckermenge aus dem Gewichtsverluste an CO_2 bestimmt. Es ergaben sich folgende Resultate: 1. Hohe Temperatur u. starke Konzentration des Mostes vermögen die Thätigkeit des alkoh. Fermentes zu verzögern oder ganz aufzuheben. Die Gärung kann beim Zusammenwirken dieser Umstände stille stehen, bevor der ganze Zucker zersetzt ist, besonders auch da sich der Einflufs des gebildeten A. geltend macht. 2. Für Moste, welche mehr als 200 g Zucker im Liter enthalten, scheint die günstigste Temperatur für eine rasche u. vollständige Gärung 25° zu sein, indem bei 35° die Zers. des Zuckers nicht vollkommen ist, selbst wenn die Moste nur 150 g davon enthalten. 3. Ohne Rücksicht auf die Konzentration des Mostes ist die Gärung bei 35° immer unvollständig, jedoch stirbt das Ferment selbst bei einer Steigerung auf 42° nicht ab, wie auch ein 5%-iger Alkoholgehalt demselben nicht schadet. 4. Niedrige Temperaturen, wie z. B. 12°, gestatten, die Gärung ohne Rücksicht auf die Konzentration vollständig zu Ende zu führen, nur wird bei zuckerreichen Mosten die Gärung, um vollständig zu sein, möglichst lange andauern müssen. (Staz. Sperim. Agrar. Ital. **19.** 142; VNa. **4.** 470—71.) PROSKAUER.

L. Roos u. **E. Thomas**, *Über den chemischen Vorgang beim Gipsen der Weine und ein Mittel, das Gipsen von Schwefelsäurezusatz zu unterscheiden.* Vorliegende Arbeit enthält die ausführliche Begründung der vor kurzem gemachten Mitteilung der Vff. (**90.** II. 931), in welcher sich dieselben betr. des Vorganges beim Gipsen der Weine den Ansichten von BÉRARD, CHANCEL u. CAUVY anschliefsen. Die Rk. verläuft, wie folgt, den Anschauungen letzterer gemäfs:

$$CaSO_4 + 2C_4H_5KO_6 = C_4H_4CaO_6 + K_2SO_4.$$

Vor u. nach dem Gipsen bleibt die Acidität des Weines, wie leicht ersichtlich, dieselbe, wenn das Gipsen bei dem abgezogenen Weine vorgenommen wurde. Anders verhält es sich, wenn der über den Trebern u. dem abgeschiedenen Weinstein stehende Most gegipst wird. In diesem Falle wird noch eine gewisse Menge Weinstein gel., u. die Acidität wird infolge dessen erhöht. BUSSY u. BUIGNET, welche mit äquivalenten Mengen Weinstein u. $CaSO_4$ in 10%ig. alkoh. Lsg. arbeiteten, gelangten zur Aufstellung der Gleichung:

$$CaSO_4 + 2C_4H_5KO_6 = C_4H_4CaO_6 + C_4H_6KO_6 + KHSO_4.$$

MAGNIER DE LA SOURCE dagegen nimmt an, dafs im gegipsten Weine nur der kleinere Teil als $KHSO_4$ vorhanden u. letzteres als das Prod. einer sekundären Rk. anzusehen sei:

$$C_4H_6O_6 + K_2SO_4 = KHSO_4 + C_4H_5KO_6.$$

GAUTIER führt zu Gunsten der Bild. von $KHSO_4$ an, dafs die Asche gegipster Weine neutrale Rk. zeige; ein Gemisch von $KHSO_4$ u. $C_4H_5KO_6$ liefert eine neutrale Asche. GIRARD wiederum weist nach, dafs K_2SO_4 in gegipsten Weinen vorherrsche. Im Anschlusse an GAUTIER teilt POGGIALE mit, dafs in den Aschen gegipster Weine sich niemals K_2CO_3 vorfinde, eine Beobachtung, welche die Vff. u. GAYON und DUBOURG nicht bestätigen konnten. Aufserdem ergiebt sich aus den Analysen von POGGIALE, dafs beim Gipsen der Weine Ca- u. Mg-Phosphate in so beträchtlicher Menge mehr gel. werden, dafs durch diese alles K_2CO_3 zers. werden kann. — Gegen die Resultate von BUSSY u. BUIGNET wenden die Vff. ein, dafs Wein nicht lediglich eine Lsg. von Weinstein ist u. dafs die frei werdende Weinsäure auf andere organische Salze zers. einwirkt, namentlich solange die Weine noch jung sind. Die Prodd. dieser Rk. setzen sich beim Lagern ab oder werden beim Schönen mit niedergerissen. Verss. mit verschieden alten Weinen derselben Rebensorte u. desselben Jahrganges, denen Weinsäure zugesetzt wurde, bestätigten diese Annahme vollauf u. legten gleichzeitig die Vermutung nahe, dafs freie Weinsäure in Weinen überhaupt

nicht vorkomme. Die Zers. organischer K-Salze durch $CaSO_4$ u. Weinstein wurde quantitativ verfolgt bei wss. Lsgg. von K-Acetat-, -Malat, -Citrat u. -Succinat; in jedem Falle wurden diese Salze zers., in keinem Falle jedoch entzog A. der eingeengten Fl. H_2SO_4 oder Weinsäure. Weiterhin unters. die Vff. den Einfluſs freier Fruchtsäuren u. Gärungssäuren (Essigsäure, Äpfelsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure und Citronensäure) auf die Rk. zwischen $CaSO_4$ u. Weinstein, wobei sich ergab, daſs die Menge des an der Rk. teilnehmenden Weinsteines durch jede dieser Säuren herabgedrückt wurde, am meisten durch Weinsäure; wie zu erwarten stand, wurde auch die Menge des gelösten Sulfates in entsprechender Weise vermindert. — Nachdem die Vff. an einer Anzahl Beispiele ihr Verfahren (l. c.) zur Unterscheidung gegipster u. mit H_2SO_4 versetzter Weine erläutert haben, wenden sie sich gegen die Angaben von Magnier de la Source, welcher das Verfahren nur bei Zusatz von mehr als 1 g H_2SO_4 pro Liter brauchbar findet, während Ferd. Jean u. Crommydis noch bei Ggw. von 0,10 g H_2SO_4 pro Liter gute Resultate erhielten. — Blarez hatte jüngst gefunden, daſs Weinstein in einer Mischung von 100 Tln. 90°/₀ig. A., 900 Tln. W., 4 g K_2SO_4 u. 2 g Weinsäure unl. ist, dagegen l. wird, wenn ein Teil des K_2SO_4 durch $KHSO_4$ ersetzt wird. Unter Hinweis auf die Resultate Ferrière's zeigen die Vff., daſs die Blarez'sche Lsg. ein komplexes Gemisch ist, $KHSO_4$, Weinstein und geringe Mengen freier H_2SO_4 u. Weinsäure enthält u. eine gesättigte Lsg. von Weinstein in 9°/₀ig. A. darstellt (vergl. Kissel, ZA. **8.** 409.) (Msc. [4.] **5.** 465—77.)
Hefelmann.

P. Carles, *Charakteristik des Feigenweines.* Neben den trockenen Trauben benuzt man jetzt auch Feigen zur Verfälschung französischer Weine. Behandelt man die Feigen mit einer geeigneten Menge warmem W., das mit Weinsäure angesäuert ist, so gehen sie rasch in Gärung über u. liefern ein weinartiges Getränk, welches mit echtem Weine sehr leicht zu verwechseln ist, namentlich wenn es von demselben noch einen kleinen Zusatz erhalten hat. Auf chemischem Wege ist indessen der Nachweis des Feigenweines ziemlich leicht. Verdampft man 100 ccm dieser Fl. zur Sirupskonsistenz, so wird dieser Rückstand beim Stehen an einem kühlen, trockenen Orte krystallinisch, u. diese Krystalle erweisen sich als *Mannit.* Man findet denselben allerdings auch in gewissen echten Weinen, aber hier, wie in den Weinen aus trocknen Trauben nur ausnahmsweise u. in Mengen von einigen Dezigrammen pro Liter. Die Feigenweine enthalten dagegen 6—8 g pro Liter. (Cr. **112.** 811—12. [15/4.*].)
Sachsse.

Matteo Spica, *Verhalten von Strontiumtartrat zu gegipsten Weinen.* Um die Qualität des Weines zu verbessern u. ihn namentlich in warmen Klimaten haltbarer zu machen, ist seit alter Zeit der Zusatz von Gips in Gebrauch. Derselbe setzt sich mit dem Weinstein in unl., neutrales Calciumtartrat u. in l., bleibendes Kalisulfat um. Indes werden nach der neueren Gesetzgebung in allen Ländern alle Weine als nicht verkäuflich angesehen, welche mehr als 2°/₀₀ Kaliumsulfat enthalten. Trotzdem läſst man in südlichen Ländern von dem alten Gebrauche nicht ab, u. das Bestreben der Önologen ist daher darauf gerichtet, einerseits ein Surrogat für den Gips zu finden, welches dessen gute Eigenschaften ohne seine schädlichen hat u. andererseits den Überschuſs des Gipses bis auf die vom Gesetze zugelassenen Grenzen zu entfernen. Zu den letzteren gehört ein Vorschlag von Dreyfuss, wonach man den Gipsüberschuſs durch Zusatz einer gewissen Menge Strontiumtartrat u. Weinsäure entfernen soll. Auf Veranlassung des landwirtschaftlichen Ministeriums hat Vf. diesen Vorschlag geprüft, indem er untersuchte, in welcher Zeit man das Kaliumsulfat entfernen kann, u. ob vollständig, ob in dem Weine Strontiumsalze zurückbleiben, und endlich, ob die sonstigen Eigenschaften des Weines dadurch modifiziert werden. Die Unters. hat gezeigt, daſs die Behandlung der gegipsten Weine mit Strontiumtartrat keinen praktischen Wert hat, weil erstlich das K-Sulfat nicht vollständig entfernt

wird u. weil zweitens an Stelle dieses Sulfates so viel Strontiumsalz auftritt, dafs der Wein nachher gesundheitsgefährlicher ist, als er vorher war. (Staz. **20**. 247—55. März. Palermo. Landw. Vers.-Stat.) SACHSSE.

R. Wahl u. **M. Henius**, *Rolle der Kohlensäure im Biere*. Man kennt die Zus. der Würze bis fast auf alle Einzelheiten im Maischbottich u. im Kessel, die Zus. des Bieres vom ersten Tage des Anstellens an, durch die Gärung hindurch, bis es als fertiges Prod. auf dem Markte erscheint, seinen Gehalt an CO_2 hat jedoch noch niemand für alle Phasen der Bierbereitung zu ermitteln gesucht. In neuerer Zeit sind allerdings einige Arbeiten über CO_2 im Biere erschienen (vgl. **89**. I. 683), aus denen sich ergiebt, dafs die Rolle, welche die CO_2 in der Bierbereitung spielt, eine nicht zu unterschätzende ist. Daraus entsteht die für die Praxis wichtige Konsequenz, dafs alle Manipulationen u. Bedingungen, durch welche das Bier während seiner Bereitung eine Anreicherung an CO_2 erfährt, die Lebensthätigkeit der Hefe beeinträchtigen, während umgekehrt in allen Fällen, wo der CO_2-Gehalt vermindert wird, die Hefe zu neuer Thätigkeit angespornt wird. Es war deshalb von grofsem Interesse, einmal zu erfahren, wie grofs die Menge der CO_2 im Biere vom ersten Tage an ist, wo die Würze mit Hefe angestellt wird, bis zu dem Augenblicke, wo das Bier fertig ist. Vff. benutzten diese Gelegenheit auch, um sich über den Verlust des Bieres an CO_2 unter Vakuum zu unterrichten. Dabei war noch die Frage von Interesse, wie schnell u. in welcher Weise dieser CO_2-Verlust bei der späteren Behandlung des Bieres im Spänfafs wieder gedeckt wurde, u. ob sich nach dem Abfüllen des Vakuumbieres irgend ein Unterschied in der Menge der in demselben enthaltenen CO_2 derjenigen gegenüber von Bier, welches auf dem gewöhnlichen Wege bereitet wird, bestimmen liefs. Aus der Arbeit ergab sich nun folgendes: Die CO_2 nimmt während der ersten Stunden der Hauptgärung bis zu 48 Stdn. langsam, dann bis zum fünften Tage rasch zu, um trotz starker Verminderung der Temperatur bis gegen Ende der Hauptgärung stetig abzunehmen, u. zwar um 27% des höchsten Gehaltes. Der Gehalt war bei:

8,5° R.	8,96	Extrakt u.	1,55	Alkohol	0,295%	CO_2
4,5° R.	4,44	„ „	3,85	„	0,215%	„ .

Beim Lagern des Bieres in Ruhständern von 16 Fufs Höhe nahm die CO_2 in 75 Tagen von 0,215% bis auf 0,365% oder um 70% zu. Beim Behandeln des Bieres unter Vakuum verlor dasselbe in acht Tagen von 0,215% CO_2 auf 0,160 oder 25% CO_2, u. hatte denselben Grad der Glanzfeinheit nach dieser Zeit erreicht, als das Ruhebier nach 75 Tagen. Das Entweichen der CO_2 wirkt fördernd auf die Nachgärung ein, indem das Vakuumbier in acht Tagen von 2,65% BALLING auf 2,47 abnahm, während das Ruhbier in derselben Zeit keine merkliche Abnahme zeigte. Beim Umfüllen auf das Spänfafs verlor das Ruhbier von 0,365 auf 0,29 oder 19% CO_2, die CO_2 im Vakuumbiere blieb konstant. Durch das Aufkräusen nahm das Vakuumbier von 0,16 bis auf 0,216 oder 35% an CO_2 in 12 Stdn. zu, der CO_2-Gehalt des Ruhbieres blieb konstant. Nach dem Spunden nahm der CO_2-Gehalt des Ruhbieres von 0,313 auf 0,433 oder um 38%, der des Vakuumbieres von 0,265 auf 0,363 oder um 33% zu. Beim Abfüllen verlor das Ruhbier von 0,433 auf 0,380 oder 12% CO_2, das Vakuumbier von 0,363 auf 0,359 g oder 1% CO_2. Beim Ausschank verlor das Ruhbier von 0,380 auf 0,270 oder 39% CO_2, das Vakuumbier von 0,359 auf 0,280 oder 22% CO_2, so dafs also der CO_2-Gehalt des Bieres im Glase zu Gunsten des Vakuumbieres ausfiel. (Braumeister **4**. 288—93. 20/4. Chicago. Vers.-Stat. für Brauerei.) SACHSSE.

Robert Géduld, *Ein neues Enzym, die Glykase*. Die Glykase existiert teils in l., teils in unl. Zustande in den nicht gekeimten Getreidekörnern. Sie existiert auch in der gekeimten Gerste und zwar in unl. Form. Die Glykase verflüssigt Stärke-

kleister nicht und wandelt lösliche Stärke nur äufserst schwach um. Die Glykase wandelt beim Digerieren bei 50—60° die verschiedenen Dextrine teilweise und allmählich mit gleicher Geschwindigkeit in Dextrose um. Als Zwischenprod. scheint Maltose gebildet zu werden. Es kann nicht mit Bestimmtheit behauptet werden, dafs dabei Zwischendextrine entstehen, es ist dies jedoch anzunehmen. Wenn der Zucker in dem Mafse, als er gebildet wird, durch Gärung wieder zerstört wird, kann sämtliches Dextrin abgebaut werden. Die Glykase übt ihre stärkste Wirkung auf die Maltose aus, welche sie vollständig in Dextrose überzuführen vermag. Die Glykase spielt in der Vegetation eine grofse Rolle, indem sie die Überführung der Stärke in Dextrose vermittelt. (WBr. 8. 545—46. 8/5. 568—70. 15/5. 618—20. 29/5.) SACHSSE.

E. R. Moritz, *Gehalt an Maltodextrinen in den Würzen.* Wenn die Diastase unter Bedingungen, welche für ihre Einw. auf Amylum nicht ganz günstig sind, Stärke zerlegt, so bilden sich aufser Maltose und Dextrin Substanzen, welche man Amyloïne oder Maltodextrine genannt hat. In englischen Brauereien wird der Maischprozefs so geführt, dafs die Diastase verhindert wird, ihre volle Wirksamkeit zu äufsern, insbesondere überschreitet die Temperatur weit denjenigen Grad, bei welcher die Diastase das gröfste Umsetzungsvermögen besitzt. Wir finden daher in Brauereiwürzen aufser Maltose und Dextrin deutliche Mengen von Maltodextrinen. Die Maltodextrine vergären während der Hauptgärung nicht. Während derselben werden die gesamte freie Maltose u. die übrigen vergärbaren Zuckerarten vergoren, u. der schliefsliche Vergärungsgrad ist erreicht, sobald diese vergärbaren Zuckerarten verschwunden sind. Obwohl die Maltodextrine während der Hauptgärung im Bottiche nicht verschwinden, so werden sie doch während des Lagerns langsam in Maltose verwandelt. Es geschieht dies, wie man vermutet, durch ein der Diastase ähnliches Ferment, welches vom Saccharomyces Pastorianus und anderen wilden Hefen, die während der Lagerung auftreten, ausgeschieden wird. Da aus den Maltodextrinen nun nach u. nach Maltose entsteht, so vergären diese vollständig, wodurch die Nachgärung oder die Fafsgärung stattfindet. Damit also beim Biere die Nachgärung stattfindet, mufs es Maltodextrine enthalten, u. damit die Nachgärung anhält, ist ein ziemlicher Betrag derselben notwendig. Die praktischen Brauer wissen recht gut, dafs ein Bier, dessen Nachgärung befriedigend verläuft, sowohl in Bezug auf Haltbarkeit als auf Glanz sehr selten etwas zu wünschen übrig läfst. Letzteres ist verständlich, wenn man bedenkt, dafs, je länger die Fafsgärung gut unterhalten wird, um so mehr die Bakterien in der Entwickelung gehemmt werden. Demnach ist unter sonst gleichen Umständen die Haltbarkeit des Bieres um so gröfser, je besser die Nachgärung ist. Das Bedürfnis an Maltodextrinen für die Fafsgärung ist damit bewiesen, u. daraus folgt ihre Beziehung zur Haltbarkeit.

Erhöht man den Gehalt an Maltodextrinen über das richtige Mafs, so erzeugt man Mängel, welche ebenso beachtenswert sind wie diejenigen, welche aus einem zu geringen Gehalte hervorgehen. Dieselben bestehen in einer zu niedrigen Vergärung bei der Hauptgärung, in Mangel an reinem Geschmacke und Neigung zu stürmischen Nachgärungen u. Hefetrübungen.

Die verschiedenen Typen der Maltodextrine haben einen grofsen Einflufs auf die Art, wie sie bei einem bestimmten Gehalte wirken. Sobald ein Bier auf Art und Menge des Maltodextrins unmittelbar nach dem Fassen u. dann wieder nach kurzem Lagern untersucht wird, so findet man, dafs die Menge des Maltodextrins nur sehr wenig abgenommen hat, dafs aber eine Vergleichung des Typus eine grofse Änderung erkennen läfst. Der Typus ist herabgesetzt worden, d. h. in dem Maltodextrin ist die Menge der Maltose im Verhältnisse zum Dextrin gröfser geworden. Bier, welches mit einem niedrigeren Typus gefafst wird, gärt rascher nach als ein anderes, aber die Nachgärung dauert nicht so lange. Ob ein höherer oder niederer Typus erwünscht ist, hängt

davon ab, was für ein Bier bereitet werden soll. Bei Runningales will man eine rasche Nachgärung mit grofsem Glanze, den eine solche Nachgärung gewährt, dagegen steht bei Stockales eine rasche Nachgärung erst in zweiter Linie, während die Nachhaltigkeit derselben von gröfster Wichtigkeit ist. Bei den Runningales ist keine grofse Haltbarkeit erforderlich, weshalb die mit dem niedrigeren Typus von Maltodextrinen verknüpfte geringere Haltbarkeit hier von keiner Bedeutung ist; bei den Stockales wird dagegen gröfsere Haltbarkeit verlangt, und darum ist es nötig, in den Bieren lieber einen hohen als einen niedrigen Typus zu erhalten. Ein Übermafs von Maltodextrinen kann Hefetrübung verursachen, die hauptsächlich wegen der Viskosität der Biere, die zuviel solche Verbb. enthalten, eintreten kann. Wenn man aber für den Gehalt an Maltodextrinen eine Grenze bestimmt, darf man nicht vergessen, dafs auch der Typus auf die Viskosität einen grofsen Einflufs hat. Die Viskosität hängt von dem Dextrinbestandteile mehr ab als von demjenigen der Maltose, folglich setzt uns bei gleicher Menge der höhere Typus hinsichtlich der Hefetrübung gröfseren Gefahren aus als der niedrige. Bei Runningales, bei denen eine rasche Klärung erforderlich ist, wird man selbstverständlich einen hohen Typus vermeiden, bei den Stockales verlangt man, ehe volle Klärung eintritt, eine lange Zeit für den Abbau des Maltodextrins, und da man wegen der Haltbarkeit für diese Biere einen hohen Typus wünscht, so empfiehlt es sich, einen solchen anzustreben, denn die so herbeigeführte Viskosität ist diesen Bieren nicht nachteilig. Die Schlufsfolgerung, zu der man so gelangt, ist folgende: Um befriedigende Haltbarkeit, Glanz u. Feuer zu erhalten, mufs man auf einen bestimmten Gehalt an Maltodextrinen, am besten 12—16% sehen. Für die verschiedenen Klassen von Ales mufs man auf verschiedene Typen von Maltodextrin, und zwar für Runningales auf niedrigere sehen als für Stockales.

Von den verschiedenen Einflüssen auf die Art und Menge der Maltodextrine ist der Einflufs der im Maischwasser enthaltenen Salze der mindest wichtige. Einen weit höheren Einflufs hat die Maisch- u. die Abdarrtemperatur, sowie das Wachsen der Gerste. Um die gewünschte Art und Menge des Maltodextrins zu erhalten, ist es notwendig, dafs die Stärke sich in einem solchen Zustande befindet, dafs sie sich entsprechend der Wirksamkeit der auf sie einwirkenden Diastase umwandeln läfst. Wenn dies der Fall ist, kann man mehr oder weniger Maltodextrin erzeugen, je nachdem man eine mehr oder weniger wirksame Diastase entstehen läfst, u. da man über die Schwächung des diastatischen Vermögens vollkommen Herr ist, so kann man auf diesem Wege auch das Maltodextrin beherrschen. Zu diesem Zwecke soll eine gesunde und kräftige Keimung erhalten werden, so dafs es möglich ist, alle Stärke, oder soviel in der Praxis erreichbar ist, bei Beginn des Maischens zu verkleistern.

Die Malzdiastase wird durch zwei Vorgänge geschwächt, zuerst beim Darren u. dann im Maischen. Die Wirkung der Diastase wird um so mehr verringert, je höher die Darrtemperaturen waren, und es ist somit möglich, die Menge des Maltodextrins, sowie den Typus desselben in der Würze ohne Änderung des Maischverfahrens einzig durch die Auswahl des Malzes nach der diastatischen Kraft zu beherrschen. Auch durch Anwendung eines seinem Malze angemessenen Maischverfahrens ist es dem Brauer leicht, die Menge des Maltodextrins zu regeln. Will man von verschiedenen Malzsorten gleiche Gehalte an Maltodextrin bekommen, so mufs man eine höhere Temperatur bei lichtem Malze als bei hoch gedarrtem einhalten, um beim Maischen die Unterschiede in der beim Darren entstandenen Schwächung der Diastase auszugleichen. (ZBr. **14.** 199—204. 222—30.) SACHSSE.

Walter J. Sykes, *Stickstoffhaltige Bestandteile der Gerste und des Malzes.* Vf. bespricht das Vorkommen und die Eigenschaften der Eiweifssubstanzen und der

Amide in dem ruhenden Korn und bei der Keimung in populärer Weise. (TrBr. **4.** 173—85. 12/6.) SACHSSE.

Wauters, *Saccharin in Biere.* Der Gebrauch des Saccharins zum Versüfsen des Bieres wächst zusehends, so dafs saccharinfreie gezuckerte Biere immer seltener werden. Vf. fordert eine gesetzlich vorzuschreibende Deklaration der mit Saccharin gesüfsten Nahrungsmittel. (RFa. **4.** 196—97. Ixelles. Städt. Labor.) HEFELMANN.

W. Gintl, *Hopfenanalyse.* In 100 Gewichtsteilen Saazer Stadthopfen (1890 er Ernte) fand Vf.:

Bei 100° Flüchtiges	11,13%	Alkoholischer Extrakt (100°)	26,59%
Stiele	4,93 „	Früchte	1,52 „
Spindeln (Zapfen)	11,71 „	Lupulin	9,38 „
Blattteile	2,55 „		

Für das nach der Chloroformmethode bestimmte Lupulin wurde gefunden an Lupulinhülsen 2,84 Gew.-%, an Lupulininhalt 6,54% u. der mechanisch isolierbare Lupulininhalt 5,24 Gew.-%. SO_2 wurde nicht gefunden. (ABH. **30.** 1827; VNa. **4.** 482—83.) PROSKAUER.

Charles Matthews, *Gärung unter Druck zur Bestimmung der Gärkraft.* Früher hatte Vf. (**87.** 1507) zur Bestimmung der Gärkraft einer Hefe die Gröfse des durch die Gärung entwickelten Druckes benutzt. Aus weiteren Versuche, bei denen Lsgg. von Rohrzucker angewendet wurden, schliefst Vf., dafs die Wirksamkeit einer Hefe gegen Rohrzucker kein Kriterium über deren Backkraft abgeben könne, u. dafs auch das Verhalten der Hefe in diesen Lsgg. unter gewöhnl. Verhältnissen nicht ausreiche, um zur Best. des Wertes derselben für Backzwecke dienen zu können. An Stelle des Rohrzuckers wurde deshalb ein Vers. mit Mehl gemacht. Eine Hefe, die stündlich weniger als 3 Pfd. Druck liefert, mufs als schwach, eine solche, welche über 4 Pfd. Druck giebt, als genügend kräftig angesehen werden. Auch läfst sich der Wert einer Hefe für Bäckereizwecke nur durch die Backprobe sicher ermitteln. Hefen, welche mit Rohrzucker eine lebhafte Gärung entwickeln, scheinen auch im ersten Stadium der Brotgärung gut zu arbeiten, sind aber zum wirklichen Backen ungeeignet. Die Ursache liegt wohl 1. darin, dafs die Hefen nur diejenigen Zuckermengen vergären, die im Mehl vorhanden sind, u. die Stärke nicht angreifen; 2. standen der Versuchsefe keine N-haltigen Substanzen zur Verfügung, u. 3. arbeitenten dieselben im Bäckerteig überhaupt nicht. Um Hefe für Brauereizwecke zu prüfen, soll man sie nicht in Lsgg. von Rohrzucker untersuchen, sondern in solchen, welche der Würze näher stehen. (The Brewers Guardian. 1890. 522; VNa. **4.** 464—65.) PROSKAUER.

Justinus Mullerus, *Schwefligsaure Metalloxydverbindungen in der Indiennefabrikation.* 1886 schlug Vf. zuerst Cr- u. Al-Disulfit als Ersatz der betr. Acetate zum Fixieren der Druckfarben vor, ohne indes damit Erfolg in der Praxis zu erzielen. Diese Disulfite fanden indes Verwendung zum Beizen von Stückwaren, die nachher geätzt u. ausgefärbt wurden. Das Verfahren wurde entweder in der von HORACE KÖCHLIN oder in der von CARL WEBER vorgeschlagenen Form durchgeführt. Jetzt hat Vf. gefunden, dafs das Färbebad leichter ausgezogen, die Farben gleichmäfsiger und vielseitiger werden, wenn man Cr-Disulfit in Verbindung mit anderen Disulfiten anwendet, wie z. B. in Verb. mit Fe-Disulfit oder Al-Disulfit. — Rezept: *Cr-Al-Mordant.* 500 ccm Cr-Disulfit 16° BÉ., 500 ccm Al-Disulfit 16° BÉ., 2 l Traganthschleim 100 : 1000, 13 l W. — *Cr-Fe-Mordant.* 500 ccm Cr-Disulfit 16° BÉ, 500 ccm Fe-Disulfit 16° BÉ., 2 l Traganthschleim 100 : 1000, 13 l W. — *Ätzfarbe.* 700 g Citronensäure, 600 ccm W., 600 ccm NaOH-Lsg. 36° BÉ., 800 g gebrannte Stärke, 1200 ccm (Senegal-)Gummiwasser. — Die Metalloxydfarben, welche man mit Disulfitmischungen erhält, sind seifen- u. lichtbeständig u. zeichnen sich durch gefällige Farbeneffekte aus. (ChZ. **15.** 914.) HEFELMANN.

E. Ulrich, *Unlösliche Azofarben auf Indigogrund.* v. GALLOIS hat versucht, die Mineral- u. Lackfarben bei dem Ätzen des Indigos durch reib- und waschechte Druckfarben von gleicher Schönheit zu ersetzen und wählte zu seinen Verss. unlösl. Azofarben, namentlich p-Nitranilinrot. Alle zum Ätzen verwendbaren, in saurer Lsg. wirkenden Oxydationsmittel zers. das diazotierte p-Nitranilin, sowie alle Diazoverbb. derjenigen Basen, welche bei Kombination mit β-Naphtol schöne Farben liefern. Gute Resultate lieferte hingegen die alkal. Indigoätzmethode. Allerdings läfst sich Indigo nur bis zu einer gewissen Tiefe ätzen, da die Löslichkeit der zugänglichen ferricyanwasserstoffsauren Salze es nicht gestattet, so konz. Lsgg. herzustellen, als sie beliebig dunkle Nüancen erheischen. (Färb.-Ztg. 1891. 298; DCh. *6.* 204.) HEFELM.

E. Lauber, *Über eine Verfälschung von Kaliumdichromat mit Natriumdichromat.* $K_2Cr_2O_7$ wird bisweilen mit dem billigeren $Na_2Cr_2O_7$ verfälscht. Letzteres ist schon äufserlich durch seine Hygroskopizität kenntlich. Behufs Nachweises des $Na_2Cr_2O_7$ sucht man sich aus der Mischung beider Salze die hygroskopischen Krystalle einerseits, die unverdächtigen andererseits heraus, löst dieselben in je 5 Tln. sd. W. und läfst erkalten. Das swl. $K_2Cr_2O_7$ (l. in 9,6 Tln. k. u. 1 Tl. h. W.) scheidet sich grofsenteils pulverförmig aus, während die Lsg. des ll. $Na_2Cr_2O_7$ vollständig klar bleibt. (Färb.-Ztg. 1891. 296; DCh. **6**. 204.) HEFELMANN.

R. Lloyd Whiteley, *Ein verbessertes Ölbad für Färbereilaboratorien.* Der Vf. beschreibt die Konstruktion eines Ölbades, durch welches die Farbtöpfe gleichmäfsig erwärmt werden, u. die mit den gewöhnlichen Ölbädern verbundene Feuergefahr durch Überkochen des Öls fast völlig vermieden wird. (JSI. **10**. 521—22. Nottingham Section [7/5.*].) BODLÄNDER.

Paul Juillard, *Über Türkischrotöle* (vgl. **90**. II. 689). *Rotöl aus Ricinolsäure.* Besteht aus einem in W. unl., aber in Bzn., Lg. u. Ä. l. Gemisch von Mono-, Di- u. Triricinussulfosäuren. Diese Säuren zeigen, wie Vf. an der Diricinolsäure illustriert, nachstehende allgemeine Eigenschaften. Diricinolsäure, $HOOC-C_{17}H_{32}-CO_2-C_{17}H_{32}OH$, spaltet sich bei Einw. alkohol. Alkalien in 2 Mol. Monoricinolsäure, ist aber beständig bei Ggw. von sd. Alkalicarbonatlsgg. Durch A. u. HCl-Gas ätherifiziert, liefert die Säure 2 Mol. Ricinolsäureäthylester: $HO-C_{17}H_{32}CO_2C_2H_5$. Unter dem Einflufs wasserentziehender Mittel gehen 2 Mol. Diricinolsäure in 1 Mol. Tetraricinolsäure über:

$$(C_{17}H_{32}—R):2(HOOCRCO_2—ROH) = H_2O + OHR.CO_2RCO_2RCO_2RCO_2H.$$

Die in W. lösliche Diricinussulfosäure, $HOOC.C_{17}H_{32}-CO_2-C_{17}H_{32}-O-SO_2OH$, wird durch KOH in Ricinolsäure u. Ricinussulfosäure gespalten. Sd. verd. Säuren zers. diese Säure in H_2SO_4 u. Diricinolsäure, u. W. unter Druck zers. dieselbe teilweise in H_2SO_4 u. Ricinolsäure. Alkalicarbonate wirken nur schwach ein. — Nach dieser theoretischen Übersicht beschreibt Vf. die Darstellung und Eigenschaften des von der Ricinolsäure derivierenden Öles. (Fortsetzung folgt.) (SchwW. **29**. 205—9. Genf. Univ.-Lab.) HEFELMANN.

H. Barnouvin, *Bleichen des Wachses.* Nach den Untersuchungen von BUISINE (**91**. I. 1102) bewirkt die direkte Insolation eine schnelle Bleichung des Wachses. Vf. hat bereits vor einigen Jahren Unterss. angestellt, deren Ergebnisse sich mit denen BUISINE's decken. Diesen Unterss. zufolge geht das Bleichen schneller bei Licht, als in der Dunkelheit von statten, u. z. wirken die direkten Sonnenstrahlen intensiver, als das zerstreute Tageslicht. Die Wirkung, welche sich in der Nacht vollzieht, ist auf den Gehalt der Luft an Ozon zurückzuführen. (JPCh. [5.] **24**. 6—8. 1/7.) PROSKAUER.

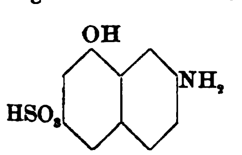
V. H. Soxhlet, *Über die gemeinschaftliche Anwendung von vegetabilischen und Teerfarbstoffen zur Erzielung echter Farbtöne.* Die ausschliefsliche Anwendung von

Pflanzenfarbstoffen geht immer mehr zurück. Krapp u. Curcuma werden gar nicht mehr benutzt, Rotholz, Kreuzbeeren, Wau, Berberitzen nur in sehr beschränktem Maße. Abgesehen von Indigo und Katechu, der als Gerbstoff auszuschließen ist, kommen nur noch Quercitron (Flavin), Gelbholz u. Blauholz in Betracht. Diese drei Farbstoffe werden hauptsächlich in Verb. mit Alizarinfarben, bei vorherigem Ansieden mit Chrom, zur Darst. von Modefarben u. Schwarz benuzt. Blauholz und Gelbholz weiterhin wendet man sehr häufig als Aufsatz bei den Anilinschwarzfärbeprozessen an, wodurch das Abschmutzen des Anilinschwarz verhütet wird. Endlich bedient man sich neuerdings gewisser Kombinationen von Pflanzenfarbstoffen mit Teerfarbstoffen. So behandeln THOMSON u. CLAUS dünnflüssige alkal. Farbholzextrakte mit einer Diazoverb. (Diazoxylolchlorid, Diazotoluolsulfosäure, Diazobenzolchlorid, Diazobenzolnitrat, Diazotoluolchlorid etc.), wodurch die verschiedenartigsten Farbstoffe entstehen, z. B. aus Gelbholz *„Patent-Fustin"*, das indes weniger lichtecht als Gelbholz ist. DAHL & Co. vermischen eine nicht zu konz. Blauholzextraktlsg. unter Umrühren mit salzsaurem Nitrosodimethylanilin u. salzen aus der Lsg. einen mit Fe-Salz mordancierte Baumwolle tiefschwarz färbenden Farbstoff aus. — Sattschwarz auf Wolle stellt man dar, indem man mit $K_2Cr_2O_7$ kochend beizt und dann auf frischem Bade mit Blauholzextrakt u. Alizaringelb (als Ersatz für Gelbholz) ausfärbt. Man erhält ein sehr echtes Schwarz. Zumeist bringt man Gelbholz mit Alizarinrot, -orange, Anthracenbraun zur Darst. brauner u. gelbbrauner Modefarben auf mit Chrom gebeizter Wolle zusammen; auch Dioxin oder Gambin von READ HOLLIDAY, beide Nitrosofarbstoffe, lassen sich mit Holzfarbstoffen fixieren. Alizarinrot wird ferner neuerdings zur Belebung holzblauer Farbennüancen verwendet u. liefert sehr echte, z. B. prachtvolle braunrote Töne. — In ziemlich konz. Lsgg. dienen Blau- und Gelbholzextrakte, wie schon erwähnt, zur Vollendung anilinschwarzer Färbungen auf Baumwolle ohne vorherige Beize, da die Faser vom Anilinbade her noch genug fixierte Chromsäure enthält. Die wichtigste Rolle spielt Blauholz bei der Darstellung blauer Farben auf Wolle u. Baumwolle, in Verb. mit blauen Anilinfarbstoffen, z. B. GEIGY's Gallaminblau. (ChZ. **15**. 844—45.) HEFELMANN.

Adolf Feer, *Über die Bildung von Azofarbstoffen (auf der Faser).* Unl. Oxyazofarbstoffe entstehen durch Kombination von Diazoverbb. mit Phenolen. Dieselben zeigen im allgemeinen den Charakter der Phenole, lösen sich in kaustischen Alkalien u. werden infolge dessen durch Seife von solchen Fasern, wie z. B. Baumwolle, abgezogen, welche keine besonders starke Verwandtschaft zu denselben besitzen. Echt Färbungen bilden sich nur auf Wolle u. Seide. Diese Farbstoffe sind Verbb. von Aminen mit Phenol, Resorcin u. α-Naphtol. β-Naphtol macht eine Ausnahme von dieser Regel, weil die Oxyazoderivate desselben kein (OH) mehr enthalten, das sich bei molekularer Umlagerung der Hydrazone bildet. So kann man Benzolazo-β-naphtol, das Prod. der Einw. von Diazobenzol auf β-Naphtol, auch durch Kondensation von Phenylhydrazin mit β-Naphtochinon darstellen. Hydrazone sind unl. u. absolut indifferente Verbb., sehr schöne Farbstoffe und für verschiedene Fasern, zumal für Baumwolle, sehr geeignet. — Beim Druck auf Baumwolle läßt man die Diazoverb. auf das mit alkal. Phenollsg. imprägnierte Zeug einwirken, beim Druck auf Wolle oder Seide dagegen imprägniert man den Stoff mit freiem Phenol u. zwar in beiden Fällen mit $^1/_4$ Normallsg. Die Druckfarbe stellt man in allen Fällen durch Diazotieren von 1 Mol. Base mit $2^1/_2$ Mol. HCl u. 1 Mol. $NaNO_2$ dar und setzt schließlich noch $^1/_2$ Mol. Na-Acetat hinzu. Die Druckfarbe besteht alsdann aus 1 Mol. des Chlorids des Diazokörpers, $^1/_2$ Mol. NaCl und $^1/_2$ Mol. freier Essigsäure. Ein Überschuß an Na-Acetat, welchen u. a. die Höchster Farbwerke anwenden, ist zwecklos, ja schädlich, weil die Farben dadurch weit unechter werden. Nach dem Diazotieren mischt man die Diazoverb. mit einem Verdickungsmittel, wie Stärke, Gummi oder Traganth. Man bewahrt das Gemisch bei Temperaturen unter 5° auf oder versetzt

es behufs längerer Konservierung mit $Zn(CNS)_2$ oder besser mit $ZnCl_2$. — Auf Baumwolle erzielt man mit den unl. β-Naphtolfarbstoffen sehr lebhafte Farbtöne, welche die Lichtbeständigkeit einer mittleren Indigonüance besitzen, eine 40° warme Seifung vertragen und von Säuren nicht angegriffen werden. Die Farbstoffe der Anilinreihe sublimieren von der Faser weg. Man kann auf einmal mehrere Diazoverbb. auf den mit β-Naphtol imprägnierten Stoff aufdrucken, auch Alizarindampffarben, mit Azofarbstoffen gemischt, auf β-Naphtolgrund fixieren. β-Naphtolnatrium giebt ferner einen guten Grund für Anilinschwarz ab. Bei Wolle u. Seide verfährt man, abgesehen vom Imprägnieren der Stoffe mit alkal. β-Naphtollsg., ebenso wie bei Baumwolle. — Wie neuerdings bekannt geworden ist, kann man die Diazotierung der Basen auch auf der Faser selbst vornehmen, vornehmlich bei Anwendung von Resorcin als Phenolbestandteil der Farben. Solche Farben sind indes nicht echt genug nach den Erfahrungen Vf's. — Auf mit β-Naphtol imprägnierten Fasern liefert Anilin ein Orange, Toluidin ein mehr rotes Orange, Xylidin ein Orangerot, Cumidin ein reines Rot, α-Naphtylamin ein Bordeaux, β-Naphtylamin ein Scharlach, Amidoazobenzol ein Rot, Amidoazotoluol ein Granatrot, Benzidin ein mittleres Puce, Tolidin ein dunkles Puce und Dianisidin eine Pflaumfarbe. Von Mischfarben zeichnen sich besonders solche von α-Naphtylamin mit Benzidin und Tolidin aus, welche schöne Granatnüancen liefern. (Mulh. **61.** 222—28. Mai. [25/3.].) HEFELMANN.

A. Kertész, *Herstellung neuer unlöslicher Azofarben auf Baumwolle.* Um die durch die Sulfogruppen bedingte Löslichkeit der Farblacke zu verhindern, schlugen GRÄSSLER in Cannstadt u. HOLLIDAY in Huddersfield zuerst vor, die Farbstoffe aus den unsulfonierten Komponenten auf der Baumwollfaser direkt zu bilden. Leider reiben die so dargestellten Farben leicht ab. Eine mangelhafte Fixierung wird leider auch bei den direkt färbenden Azofarbstoffen für Baumwolle erzielt, den Benzo- u. Diaminfarben. Die Primulinfarben zeigen die Eigenschaft des Abreibens nicht. Dieselben werden bekanntlich auf der Faser diazotiert und entwickelt. Diese neue Methode der Fixierung fand in der Praxis nur deshalb beschränkt Eingang, weil das Primulin äußerst leicht empfindlich ist. — Die Firma LEOPOLD CASSELLA & Co., Frankfurt a/M. (DRP. 55648), hat direkt färbende Farbstoffe aus Benzidin u. seinen Analogen durch Einw. von γ-Amidonaphtolsulfonsäure der Konstitution:



dargestellt, deren Azoderivate eine freie Amidogruppe, wie das Primulin, besitzen und sich infolge dessen auf der Faser diazotieren lassen. Die diazotierbaren Farbstoffe sind: *Diaminschwarz RO*, *Diaminschwarz BO*, *Diaminblauschwarz E* und *Diaminbraun V*. Letzteres giebt Korinthbraune, alle anderen liefern mit entsprechenden Entwicklern indigoblaue, dunkelblaue bis schwarze Nüancen. Die gleiche Fähigkeit besitzen auch die schon länger bekannten *Baumwollbraun A* und *Baumwollbraun N*, welche cachoubraune Nüancen zeigen. Die Arbeitsweise ist kurz folgende: Man färbt einen der obigen Farbstoffe wie üblich mit 15% $Na_2SO_4 + 10H_2O$ und 5% Na_2CO_3, 1 Stunde kochend, diazotiert, indem man durch eine angesäuerte Nitritlsg. geht, und entwickelt in einem Bade, das je nach der gewünschten Nüance einen bestimmten Entwickler enthält. — Man hält das Färbebad beim ersten Ansatz etwas stärker, da die Farbstoffe nicht ganz ausziehen, u. wählt CaO-haltiges W. beim Färben in Cu-Gefäßen. Man spült leicht und diazotiert für 1 kg Baumwolle beim ersten Ansatz mit 22 g $NaNO_2$ und 72 g 20gräd. HCl, für die weiteren Partien mit 1/2 dieser Mengen. Die diazotierte Ware setze man nicht dem direkten Lichte aus, selbstverständlich auch nicht der Wärme. — Zum Entwickeln sind alle Amido- u. Oxykörper, welche auf die diazotierte Faser einwirken, anwendbar, und zwar nicht nur die einfachen, sondern auch die gekuppelten, wie z. B. Tropäolin, Chrysoïdin u. a. Als beste Entwickler, d. h. solche, mit denen die entsprechendste

Nüance u. bestentsprechende Echtheit erzielt werden, zeigten für ganz dunkles Blau β-Naphtol, für Indigoblau Naphtylamináther, für Schwarz Phenylendiamin oder Resorcin u. für Braun Chrysoïdin AG. Die Rezepte zur Bereitung dieser Entwickler werden angegeben. Man zieht die diazotierten Färbungen in den k. Entwicklungsbädern 10—15 Minuten um, wäscht und seift eventuell. Die Färbungen benehmen der Baumwolle nicht ihre Weichheit u. Spinnfähigkeit u. sind waschecht u. wollecht, ohne ins Weiſse auszubluten; dieselben sind lichtechter wie Primulin, säure- und schweiſsecht u. reiben absolut nicht ab; Cl-echt sind die braun entwickelten. Die Entwicklungsfarben, die sich auch im Preise günstig stellen, eignen sich zum Färben loser Baumwolle, von Bobinen für Strang- und Strumpffärberei, desgleichen für die Stückfärberei, besonders für Industrien, wo neben Reib- und Säureechtheit gute Waschechtheit in Frage kommt. Die Waschechtheit bei Blaufärbungen z. B. soll gegen Indigo eine hervorragende sein. — Zum Schlusse teilt Vf. die Rkk. der oben genannten Farbstoffe auf der Faser mit gegen konz. H_2SO_4, HNO_3, sd. NaOH-Lsg. (10° Bé.), sd. H_2SO_4 (10° Bé.) und sd. Zinnsalzlsg. + HCl. (ChZ. **15.** 701—2.)

Hefelmann.

V. H. Soxhlet, *Indigogrün, ein Farbstoff, mittels Indigosulfosäure erhalten.* Eine mit viel NH_3 (20° Bé.) versetzte Indigokarminlsg. hatte bei zehntägigem Stehen unter Verschluſs eine gelbgrüne Farbe angenommen. Auf weiſsem Filtrierpapier ausgespritzt, zeigte die Lsg. Schattierungen vom tiefsten Dunkelblau bis zum hellsten Strohgelb, ein Beweis, daſs dieselbe mehrere Farbstoffe enthielt. Die mit viel NH_3 angesetzten Indigokarminlsgg. wiesen die schönsten grünen Farben auf. Die Lsg. zeigte in mancher Beziehung Analogien mit der Viridinschwefelsäure von Berzelius. Nach dem Ansäuern mit H_2SO_4 u. Aussalzen mit NaCl-Lsg. von 10° Bé. erhielt Vf. eine dem Indigokarmin ähnliche Paste, welche indessen keinen Cu-Glanz zeigte. Die Paste ist ll. in h. W. u. die Lsg. verleiht weiſser Wolle eine dem Methylgrün sehr nahestehende, bei künstlichem Lichte bleibende grüne Farbe. Gegen W., Seife und Alkalien ist die Farbe echter, als die anderer Indigopräparate, u. dabei ebenso lichtecht. Verss. im groſsen stehen noch aus. — Indigosulfosaures K mit $(NH_4)_2CO_3$ unter Druck behandelt, lieferte kein Indigogrün. Letzteres ist ein Gemisch von mindestens zwei Farbstoffen, einem gelb- u. einem grünfärbenden. (ChZ. **15.** 913—14.)

Hefelmann.

J. J. Arnaudon, *Über natürliche gelbe Farbstoffe und deren Mutterpflanzen.* Einleitend klagt Vf. darüber, daſs die durch ihre groſse Echtheit vor den Teerfarbstoffen ausgezeichneten natürlichen, gelben Pflanzenfarbstoffe nicht mehr in dem Umfange, zumal in der Seidenfärberei, angewendet werden, als es im Interesse der Färberei wünschenswert ist. Das Vorkommen des Berberins u. alkaloidischer gelber Farbstoffe charakterisiert die Familien der Berberideen, Menispermaceen, Xanthoxyleen, Rutaceen, Diosmeen, Ranunculaceen, Apocyneen, Anonaceen, Papaveraceen, Gentianeen u. Compositen; Amarantin findet sich bei den Leguminosen u. Anacardiaceen. — 1. Berberideen. Berberis. B. vulgaris (Europa), B. Canadensis (Nordamerika), B. ruscifolia (Argentinien), B. flexuosa (Tucuman), B. aristata, B. lysium, B. tinctorium, B. repalensis, B. Thumbersii, B. sinensis (Asien) sind die wichtigsten Berberinpflanzen. Fast alle Berberisarten lassen sich in Europa akklimatisieren. Mahonia. Wichtig sind besonders: M. aquifolium u. radians, M. bealii, M. Fortunei, M. Japonica, M. fascularis, M. trifoliata u. M. Glumacea, weil dieselben selbst auf sterilem Boden bei uns gedeihen. Berberinhaltig sind ferner noch Podophyllum pellatum u. Leontise Thalictroïdes. — Berberis flexuosa oder sacha uva dient, mit Indigosulfosäure gemischt, zum Grünfärben von Wolle, die meisten Berberisarten zum Gelbfärben, wenige, nur die Mahoniaarten, zur Darst. von Karmoisinrot u. Violett. — 2. Menispermaceen. Enthalten Berberin u. Columbin, ein farbloses Alkaloid, oft auch noch einen sauren, gelben Farbstoff. Cocculus palmatus, Jaterrhiza calumba

e palmata, Kalumb, Cocculus fibraurea u. Fibraurea tinctoria Tien-Sien oder Hang-Ten dienen zum Färben (fahlrot). — 3. Ranunculaceen enthalten oft Berberin oder andere gelbe Farbstoffe. Coptis tolta (Mimee bitter e malunvia, Kwang-lien oder Chou-lien), C. trifoliata oder trifolia (Golden thread), Xanthorhiza apiifolia (Yellow-root), Delphinium camptocarpum (Spereck), Hydrastis Canadensis (Yellow pucoon, Canadian root, Orange root), H. Bonadensis, Thalictrum flavum (Pigamon) dienen zum Gelbfärben. Verwertbar erscheinen Vf. noch Th. aquilegifolium, Th. angustifolium, Caltha palustris u. Adonis apennina. — 4. Xanthoxyleen. Wirksames Prinzip: Xanthopicrit. X. clava erculis et caeribeum (Antillen) eignen sich zum Gelbfärben, ferner X. fraxineum (toot hache tree, prickli ash), X. ochroxylon (Bosua, Pachuelo, Tachuelo), X. pterota. — 5. Rutaceen u. Diosmeen enthalten ein berberinartiges Pigment. Zieria octandra (Tarmeric tree, Beuwring), Z. lanceolata, Cyminosma (Achronichia), Toddalia aculeata (Jean Lopez-Wurzel), T. paniculata (paste de poule) liefern gelbe Farbstoffe. — 6. Anonaceen. Berberin enthält Coeloeclyni polycarpa (Abekouta, Gaeïdo). — 7. Apocyneen. Berberin findet sich in Taberna montana, andere gelbe Farbstoffe enthalten Ochrosia Borbonica, Carissa xylopricon u. Cerbera Borbonica. — 8. Leguminosen. Sind reich an Tannaten, einzelne auch an Berberin u. gelben Alkaloiden. Geoffra inermis, G. spinolosa, G. vermifuga, Andira inermis, A. racemosa, A. Aubleti, Homalium racemosum, Pterocarpus flavum (Hoany-pe-pi, Hwany pih). — 9. Papaveraceen. Das wirksame Pigment ist das Chelerythrin. Chelidonium mius, Sanguinaria Canadensis (Blood root, pucoon), Glaucium luteum. Brauchbar in der Seiden- u. Mousselinfärberei (orangegelb). — 10. Gentianeen. Enthalten Gentenin neben dem Glukosid Gentianin. Gentiana lutea, Agathotes, Gentiana chirayta, Exacum bicolor, Ophelia elegans. — Unbekannte gelbe Farbstoffe sind angetroffen worden in Compositen, wie: Tanacetum, Rudbeckia, Taygetes, Anthemis, Calendula, Köhlreuteria etc., ferner in Unpar, Rhus cotinus etc. (Msc. [4.] **5.** 483—87.) HEFELMANN.

Schnellgold. Sogen. Schnellgold, flüssige Vergoldung, zum Bronzieren stellt man am besten durch Mischen von echter Goldbronze mit einer Lsg. von Guttapercha in Bzl. oder Chlf. dar. (Technische Mitteilungen f. Malerei; PNo. **46.** 114.) HEFELMANN.

Otto N. Witt, *Geschichte des Eikonogens.* Eikonogen, das Na-Salz der Amido-β-naphtol-β-monosulfosäure wurde zuerst 1881 von MELDOLA (vgl. **90.** I. 453) u. kurze Zeit darauf von GRIESS beobachtet, jedoch nicht genauer studiert. 1889 beschrieb Vf. diese sowie noch viele andere Amidonaphtolsulfosäuren als Reduktionsprodukte der Azofarbstoffe (**89.** I. 256) u. hob namentlich ihre Fähigkeit, Ag-Salze zu reduzieren, hervor. Daran anknüpfende photographische Verss. hat Vf. nicht publiziert. ANDRESEN nahm darauf, durch Verfassers Arbeiten veranlaſst, ein Patent auf die Verwendung genannter Körper in der Photographie. — Eikonogen verbindet die guten Eigenschaften, Weichheit und Kopierfähigkeit des Bildes, des Hydrochinons mit denen des Pyrogallols, gute Wirkung bei selbst kurzer Belichtung. Stärker als letzteres hat es Vf. nicht befunden, da es bei Momentaufnahmen nicht mehr Details als jenes herausbringt; wohl aber bringt es bei Unterbelichtung, wo Pyrogallol zu kontrastreiche Bilder liefert, wie Hydrochinon weiche, sogar flaue Negative hervor, die durch Verstärkung durckfähig werden. Eikonogen ist daher der Momentbildentwickler par excellence, während für genügend exponierte Bilder Pyrogallol die klarsten Negative liefert u. Hydrochinon bei überbelichteten Platten unerreicht wirkt. Durch die drei genannten Entwickler ist die Photographie des Abstimmens eines u. desselben Entwicklers für jeden Einzelfall überhoben. (Prometheus **2.** 432.) HEFELM.

Hanns v. Jüptner, *Energie und Ausnützbarkeit fester, flüssiger u. gasförmiger Brennmaterialien.* Der Vf. bespricht diesen Gegenstand im Anschlusse an einen

von W. J. TAILOR in Washington gehaltenen Vortrag. Eine Tabelle über den Energiegehalt verschiedener Brennstoffe wird nach Umrechnung in metrisches Maß- und Gewichtssystem reproduziert. Bei Besprechung des Heizwertes der gasförmigen Brennmaterialien wird die Frage erörtert, wieviel Prozente des ursprünglichen Brennwertes der Kohle zur Umwandlung in gasförmige Produkte aufgewandt werden, ohne wiedergewonnen werden zu können. Bei dem alten Verfahren der Gewinnung von Generatorgas trat trockene Luft in den Generator ein, und die bei Verbrennung von C zu CO entwickelte Wärme kam nicht zur Verwendung, was einem Verlust von 30% entsprach. Dieser Verlust wird jetzt dadurch teilweise vermieden, daß mit der Luft Dampf in den Generator eingeblasen wird, u. daß die Verbrennungswärme von C zu CO u. teilweise zu CO_2 zur Dissociation von W., also zur Bildung von Wasserstoff benutzt wird. Theoretisch müßten jetzt 93,35% der Verbrennungswärme der Kohlen bei der Verbrennung der gasförmigen Prodd. wieder erhalten werden; thatsächlich kommt eine solche Ausbeute nicht zustande, weil ein Gas mit 46,6% H + CO-Gehalt, wie es bei der theoretischen Ausbeute erzeugt werden müßte, nicht ohne große Temperaturverluste im Generator erzeugt werden kann. Beim laufenden Betriebe mußte sich TAILOR damit begnügen, 80—85% der Energie des Kohlenstoffs in die Gase überzuführen. (Ö. **39.** 229—33.) BODLÄNDER.

Thede, *Cherosen-shale, ein australischer Leuchtschiefer.* Das Cherosen-shale hat Verfasser auf seine Fähigkeit geprüft, bei der Vergasung verwertbare Produkte zu liefern. Der Leuchtschiefer hat eine D. von 1,7, brennt angezündet mit rußender Flamme u. ergab bei der trockenen Dest.: 60% Teer, 2% W., 35% Koks u. 3% Gas. Der Teer, D. 0,877, über Kalk destilliert, liefert 40% Rohöl, 50% Paraffinmasse, 6,7% Koks u. 3,3% Gas u. Verlust. Das Rohöl, D. 0,8, mit H_2SO_4, darauf mit W. geschüttelt u. fraktioniert, ergab von:

100—125° C.	12,6%	260—320° C.	11,2%
125—160° C.	15 %	Schmierigen Rückstand	5,2%
160—200° C.	23,3%	Gas u. Verlust	1,3%
200—260° C.	30,9%		

Die Fraktionen bis 260° C. entflammten schon bei gewöhnlicher Temperatur u. enthielten leicht siedende KW-stoffe. Die Paraffinmasse stellte eine dickliche M. dar, aus welcher sich auch bei —5° C. kein krystallinisches Prod. ausschied. Der Koks ähnelt mehr dem „Blasenkoks" der Teerblasen mit 70% C. Zur Vergasung des Cherosen-shale wird zwar eine hohe Temperatur nötig sein, aber dann auch eine hohe Gasausbeute sich ergeben.

Der aus dem Schiefer gewonnene PAe. von D. 0,675, legt die Vermutung nahe, daß im Cherosen-shale Petroleum eingeschlossen, resp. der Schiefer mit denjenigen KW-stoffen durchtränkt sei, welche das Petroleum gebildet haben, also KW-stoffe animalischen Ursprungs, welche sich durch eine Destillation unter Druck aus untergegangenen Fischen und anderen Seetieren gebildet haben. Sollte nun der Schiefer nicht weit von der Meeresküste gewonnen werden, oder Steinsalzlager in seiner Nähe sein, so wäre dies dagegen ein Beweis dafür, daß das Material pflanzlichen Ursprungs sei. Jedenfalls ist der australische Schiefer von hohem Wert, da er sowohl zur Vergasung sich eignet, als auch ein gutes Leuchtöl, PAe. und auch Schmiermaterial abzugeben vermag. (PCH. **32.** 386—89. 2/7. [23/6.] Fabrik Rattmannsdorf.) PROSK.

Edmund J. Mills und **T. O. Macmillan**, *Über trockene Destillation.* Eine schottische bituminöse Kohle, deren Zus. etwa der Formel $C_{18}H_{12}O$ entsprach, wurde bei niederer u. bei höherer Temperatur vergast u. die Menge der entstandenen Prod., Gas, Teer u. Koks, sowie deren Zus. wurden ermittelt. Der Verlauf der Zers. bei niederer Temperatur läßt sich durch die Gleichung ausdrücken:

$$28\,C_{18}H_{12}O = \underset{\text{Koks}}{C_{444}H_{123}} + \underset{\text{Teer}}{C_{30}H_{76}O_9} + \underset{\text{Gas}}{C_{30}H_{105}O_3} + 16\,H_2O,$$

während bei höherer Temperatur die Rk. stattfindet:

$$30\,C_{18}H_{12}O = \underset{\text{Koks}}{C_{450}H_{38}} + \underset{\text{Teer}}{C_{30}H_{40}O_4} + 2\,\underset{\text{Gas}}{C_{30}H_{120}O_5} + 16\,H_2O.$$

Die Vff. legen Gewicht darauf, dafs sich die Durchschnittszus. des ersten Gases angenähert ausdrücken läfst, als wäre es aus Methylgruppen u. Wasser entstanden ($C_{30}H_{105}O_3 = 30\,CH_3 + 3\,H_2O + H_9$), während die Zus. des zweiten Gases der Formel entspricht $C_{30}H_{120}O_5 = 30\,CH_4 + 5\,H_2O$. Die Formel des Teers läfst sich im ersten Fall zerlegen nach der Gleichung $C_{30}H_{76}O_9 = 30\,CH_2 + 9\,H_2O - H_2$, im zweiten nach der Gleichung $C_{30}H_{40}O_4 = 30\,CH + 4\,H_2O + H_2$. Bei der niedrigen Temperatur werden $^9/_{10}$ des Kohlenstoffs, bei der höheren $^5/_6$ in Koks verwandelt; der Rest verteilt sich im ersten Fall gleichmäfsig zwischen Gas u. Teer, im anderen im Verhältnis 2 : 1. Bei höherer Temperatur wird demnach die doppelte Menge Kohlenstoff vergast wie bei niederer. Der bei niederer Temperatur erzeugte Teer ist weit stärker oxydiert, als der bei höherer Temperatur gewonnene; bei Gas ist das Verhalten das umgekehrte. (JSI. **10.** 525—27. Glasgow and Scottish Section, Glasgow [1/6.*].) BODLÄNDER.

Peter Lochtin, *Über die Zusammensetzung des Rauches.* Trotzdem der gasförmige Teil des Rauches verschiedener Feuerungen in der Technik einer ständigen Kontrolle unterliegt, ist unsere Kenntnis darüber eine sehr mangelhafte, weil die Unters. der festen (oder flüssigen) Bestandteile desselben, welche dem Rauche seine Benennung geben, stets vernachlässigt wurde. Vf. untersuchte den Rufs verschiedener Brennmaterialien u. erhielt folgende Resultate bei Entnahme der Proben im Eingange in den Schornstein:

1. *Holzfeuerung.* Rufs, ein äufserst leichtes, zartes Pulver von matter, tiefschwarzer Farbe u. stark alkalischer Rk. Äufserst schwer verbrennlich, giebt beim Glühen, wie alle folgenden, keine brennbaren Destillationsprodd. Zus. lufttrocken.

		Zus. des l. Teiles (65,35)			
W.	1,20				
In W. (28,75) u. HCl lösl.		SiO_2	1,50	Al_2O_3	1,59
Körper	65,35	SO_3	11,00	FeO	0,54
Verkohlte Substanzen	28,35	P_2O_5	2,88	K_2O	15,80
Unlösl. Asche	5,10	HCN	0,50	Na_2O	1,12
	100,00	CaO	20,90	CO_2, H_2S, l. Organisches	6,37
		MgO	3,15		

2. *Torffeuerung.* Rufs, ein zartes, dunkelbraunes Pulver von stark alkal. Rk.:

		Zus. des l. Teiles (26,39)			
W.	2,82				
In W. (13,51) u. HCl lösl.		SiO_2	2,10	MgO	0,77
Körper	26,39	SO_3	4,46	Al_2O_3 + FeO	4,66
Verkohlte Substanzen	44,38	P_2O_5	1,38	K_2O, Na_2O (Sp.)	2,52
Unlösl. Asche	26,41	CaO	5,17	H_2S, CO_2, Org.	5,33
	100,00				

3. *Feuerung mit Ricinusprefslingen.* Rufs, tiefschwarzes, zartes Pulver von stark alk. Rk.:

		Zus. des l. Teiles (65,87)			
W.	1,73				
In W. (51,11) u. HCl lösl.		SiO_2	7,32	CaO + MgO	3,03
Körper	65,87	P_2O_5	1,94	Al_2O_3 + FeO	4,05
Verkohlte Substanzen	11,90	SO_3	16,80	K_2O	27,05
Unlösl. Asche	20,50	HCN	2,09	H_2S, CO_2, Org.	2,88
	100,00	HCl	0,71		

4. *Naphtarückständefeuerung.* Rufs, leichtes, zartes, tiefschwarzes Pulver mit stark saurer Rk.:

	Rufs	Flugasche		Rufs	Flugasche		Rufs	Flugasche
			Zus. d. l. Teiles			Zus. d. l. Teiles		
W.	1,55	5,45		(26,05)	(83,35)		(26,05)	(83,35)
In W. (19,45) u. HCl			SiO_2	1,05	0,85	Al_2O_3	4,15	4,48
lösl. Körper	26,05	83,35	SO_3	10,33	38,05	FeO	4,15	1,62
Verkohlte Subst.	61,25	2,30	P_2O_5	Spur	2,16	K_2O	4,18	18,08
Unlösl. Asche	11,15	8,90	CaO	5,10	9,75	Na_2O	Sp.	5,87
	100,00	100,00	MgO	1,08	1,98	Lösl. Org.	—	0,51.

Rufs u. Flugasche sind Cl-frei. Dieser Umstand u. besonders der hohe K_2O-Gehalt sprechen gegen die Annahme, dafs die Aschenbestandteile aus Salzwasser, das in Naphtarückständen fast stets vorhanden ist oder aus dem Kesselspeisewasser stammen. Demgemäfs enthält Naphta K_2O, P_2O_5 u. überhaupt alle Aschenbestandteile der Pflanzen.

Die Ursache der Rauchbildung bei gut geleiteten Feuerungen liegt in der Flüchtigkeit insbesondere der leicht schm. Aschenbestandteile, die mit den Destillationsprodd. des Brennstoffes entweichen oder mit fortgerissen werden. — Vf. schliefst aus seinen Unterss., dafs 1. die Rauchbildung bei den best geleiteten Feuerungen unumgänglich ist, wenn das Brennmaterial Asche enthält; 2. es unmöglich ist, auf dem Wege der sogen. vollständigen Verbrennung die Rauchbildung zu verhüten, u. 3. dafs in Verb. mit den Aschebestandteilen im Rauche ein kleiner Teil des Brennmateriales immer verloren gehen mufs. (D. **280**. 162—64. Alexandrowo. Gouvern. Wladimir.) HEFELMANN.

D. Coglievina, *Vergleichende Kochversuche mit Steinkohlen- u. Wassergas.* Die Verss. mit beiden Gasen wurden unter Verwendung je eines besten französischen, Dessauer u. österreichischen Kochers angestellt u. lieferten folgende bemerkenswerte Resultate: 1. Steinkohlengas. Pro Minute wurden bei 20 mm Gasdruck 16,66 Cal. entwickelt und pro Kubikmeter Gas 2221,2 Cal. nutzbar gemacht. Nimmt man den theoretischen Heizeffekt des Gases zu 5150 Cal. an, so berechnet sich der Nutzeffekt bei den besten Kochern zu 43,13%. — 2. Wassergas. Mit denselben Kochern wie bei 1. wurden bei 60 mm Gasdruck 11,76 Cal. pro Minute nutzbar gemacht oder pro Kubikmeter Gas 1019,93 Cal. Wenn der theoretische Heizeffekt von 1 cbm Wassergas 2513 Cal. beträgt, so liefern die besten Kocher 36,25% Nutzeffekt. Beim Wassergas mufsten die Luftöffnungen der Kocher verstopft, die Querschnitte der Gaszuführungsvasen aber so erweitert werden, dafs eine vollständige Verbrennung des Wassergases ermöglicht wurde. — Aus seinen Verss. zieht Vf. mit Vorbehalt den allgemeinen Schlufs, dafs die Kocher für beide Gasarten eine gleichmäfsige Ausbreitung der Flammen über dem ganzen Boden des Kochgefäfses haben sollen, und dafs sich zur Verbesserung am besten eine Kombination der Dessauer Kocher 14 u. 15 eignen würde. (Gas. **34**. 334—35.) HEFELMANN.

Patente.

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung sekundärer Disazofarbstoffe für Druck aus Amido-p-oxybenzoësäure.* Ebenso wie aus der Amidosalicylsäure u. ihren Homologen nach dem Patent 51504 werden auch aus der isomeren Amido-p-oxybenzoësäure echte Azofarbstoffe erhalten, welche mit Chrom einen beständigen Lack zu bilden vermögen u. so zu Druckzwecken geeignet sind. Indessen

beanspruchen die Monoazofarbstoffe nur wenig Interesse, weil sie nicht genügend echt auf der Faser fixiert werden; technisch brauchbar sind erst die durch Einführung von α-Naphtylamin in das Farbstoffmolekül entstehenden Disazofarbstoffe. Durch Kuppelung der Zwischenverbindung aus Amido-p-oxybenzoësäure u. α-Naphtylamin mit Phenolen, Aminen, deren Sulfo-, Carbon- u. Sulfocarbonsäuren werden braune bis violette Farbstoffe gewonnen. (Pbl. **12**. 207. DRP. 55649. 21/5. 89.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co., Elberfeld, *Darstellung von Diamidodiphenylmethanbasen.* Die Überführung von Amidobenzylbasen in die entsprechenden Diamidodiphenylmethanderivate geschieht durch Erhitzen der Halogensalze ersterer auf Temperaturen von 160—250° am besten in geschlossenen Gefäfsen. Die resultierende M. wird entweder in wenig W. oder in Spiritus gel. und aus diesen Lsgg. im ersteren Falle das salzsaure, im zweiten das schwefelsaure Salz gefällt. Es wird in dieser Weise aus Amidobenzylanilin, -o-toluidin, -xylidin das Diamidodiphenyl-, Amidophenyl-o-amidotolyl, Amidophenylamidoxylylmethan, aus Amidobenzylbenzidin, -tolidin, -anisidin das Amidophenyldiamidodiphenyl-, Amidophenyldiamidoditolyl- u. Amidophenyl-o-methoxyamidophenylmethan erhalten. (Pbl. **12**. 208. DRP. 55848. 24/2. 89.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von Anthranilsäure.* 1 Gew.-Teil fein verteiltes Phtalimid wird mit 2 Gew.-Tln. festem Natronhydrat u. 7 Gew.-Tln. W. unter Kühlung aufgelöst. Unter beständigem Rühren werden alsdann 10 Gew.-Tle. einer auf 5,06% NaOCl-Gehalt gestellten Hypochloritlösung hinzugefügt und die Mischung kurze Zeit auf ca. 80° erwärmt, bei welcher Temperatur sich die Umsetzung des Phtalimids nach der folgenden Gleichung rasch vollzieht:

$$C_6H_4(CO)_2(NH) + 3NaOH + NaOCl =$$
$$C_6H_4(NH_2)(CO_2Na) + Na_2CO_3 + NaCl + H_2O.$$

Nach dem Abkühlen der Flüssigkeit wird ein grofser Tl. der entstandenen Anthranilsäure durch Neutralisieren mit Mineralsäure u. Zusatz eines Überschusses von Essigsäure krystallinisch abgeschieden. Der Rest derselben wird aus den Mutterlaugen mit Hilfe des schwer löslichen Kupfersalzes gewonnen. (Pbl. **12**. 208. DRP. 55988. 17/5. 90.)

H. Koch, Marburg a. d. Lahn, *Darstellung einer Naphtolsultondisulfosäure.* Die Naphtosultondisulfosäure wird dadurch gewonnen, dafs man die Naphtalintrisulfosäure des Patents Nr. 38281 nitriert, die Nitroverb. reduziert, die so erhaltene neue Naphtylamintrisulfosäure diazotiert und die Diazoverb. mit angesäuertem W. kocht. Die so erhaltene Naphtosultondisulfosäure liefert, mit heifsen verdünnten Alkalien oder Säuren behandelt, eine neue Naphtoltrisulfosäure. Beide Säuren geben mit Diazoverbindungen Azofarbstoffe, welche sich durch grofse Lichtechtheit, Klarheit u. Lebhaftigkeit auszeichnen. (Pbl. **12**. 270. DRP. 56058. 1/2. 90.)

F. Mommer u. Cie., Barmen-Rittershausen, *Färben von Anilinschwarz.* Beim Färben von Anilinschwarz nach bekannten Verfahren mit Hilfe von Anilinsalzen u. Oxydationsmitteln, speziell Chromaten, setzt man nach dem neuen Verfahren solche Körper zu, welche von den Oxydationsmitteln sofort gefällt werden u. infolge dessen die Anilinsalze mitreifsen und auf der Faser festhalten, z. B. Albumin, Caseïn oder Leim. Beispielsweise setzt man zu einer 10%igen Leimlsg. 20% Anilinchlorhydrat, tränkt mit dem Gemisch, welches auch in der Kälte ganz dünnflüssig bleibt, die schwarz zu färbenden Gewebestoffe, prefst und schleudert die überschüssige Lsg. ab u. taucht die Gewebe dann in eine Lösung von Chromsäure oder deren Salzen und Kupfer- u. Eisenoxydsalzen, bezw. Chloraten u. Manganaten. (Pbl. **12**. 339. DRP. 56090. 21/11. 89.)

L. Cassella u. Co., Frankfurt a. M., *Darstellung roter basischer Farbstoffe aus Fluoresceïn.* Fluoresceïn wird in verdünnter alkoholischer Lsg. mit Dimethylamin im Autoklaven ca. 12 Stunden lang auf 175—180° erhitzt. Nachdem die Masse alkalisch gemacht ist, wird das unangegriffene Dimethylamin abgetrieben u. die Lsg. bei 70—80° C. mit 50%iger Essigsäure versetzt. Es fällt ein roter Nd. eines Prod. aus, welches noch gleichzeitig Base und Säure ist (Rhodaminol). Bei fortgesetzter Einw. von Dimethylamin entsteht das Tetramethylrhodamin des Patentes 44002. (Pbl. **12**. 241. DRP. 56293. 16/1. 90.)

E. Börnstein, Berlin, und **S. Kleemann**, Liverpool, *Trennung der im Handelsxylidin enthaltenen Isomeren.* In käufliches Xylidin wird schweflige Säure bis zur Sättigung eingeleitet. Der nach längerem Stehen ausgeschiedene Krystallbrei wird abgeprefst oder zentrifugiert. Durch kurzes Erhitzen des abgetrennten Öles für sich oder mit W. wird die überschüssige schweflige Säure entfernt u. es bleibt reines p-Xylidin zurück. Aus dem krytallisierten Teil werden die freien Basen (hauptsächlich as-m-Xylidin u. etwas o-Xylidin) durch Erwärmen mit W. isoliert. Zur Trennung derselben versetzt man die Basen mit der molekularen Menge Salzsäure; es krystallisiert dann nach längerem Stehen das Salz des m-Xylidins aus; während die Orthoverbindung in Lsg. bleibt. (Pbl. **12.** 287. DRP. 56322. 31/7. 90.)

Gewerkschaft Messel auf Grube Messel bei Darmstadt, *Darstellung von Tumenolsulfosäure und -sulfon.* Die Darst. der Tumenolsulfosäure (von Bitumen) geschieht durch Sulfurieren eines Mineralöldestillats von 0,86 — 0,89 spez. Gew. oder ähnlicher Kohlenwasserstoffe mittels rauchender Schwefelsäure von 10% Anhydridgehalt bei ca. 80°. Die Sulfosäure wird durch Aussalzen abgeschieden und durch wiederholtes Lösen in W. und Aussalzen gereinigt. Durch Extrahieren des Natronsalzes mit Äther läfst sich ein der Tumenolsulfosäure entsprechendes Sulfon gewinnen, in welchem jedoch weniger Sauerstoff neben der Sulfongruppe enthalten ist, als in der Tumenolsulfosäure.

Die Tumenolsulfosäuren sind ausgezeichnet durch die Fähigkeit, in schwach saurer Lösung Gelatine und Leim unter Bildung eines kautschukähnlichen elastischfadenziehenden Nd. auszufällen. (Pbl. **12.** DRP. 56401. 15/6. 90.)

Société Anonyme des Matières Colorantes et Produits Chimiques de St. Denis, Paris, *Darstellung eines roten Farbstoffes aus Fluoresceïn.* In einem Autoklaven wird Fluoresceïn mit gesättigter Ammoniaklsg. 8 Std. lang auf 160—180° erhitzt. Nach dem Austreiben des Ammoniaks durch Kochen wird ein unl. Prod. erhalten, welches nach dem Trocknen im Autoclaven mit Bromäthyl u. A. mit oder ohne Zusatz von Ätznatron 12—15 Std. lang auf Temperaturen zwischen 150 u. 170° erhitzt wird. Nach dem Abdestillieren des A. wäscht man mit W. u. behandelt mit verd. Natronlauge. Das lösl. Prod. wird nach dem Neutralisieren mit Salzsäure zur Trockne eingedampft. Der erhaltene Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade u. Seide lachsrot mit grünlich-gelber Fluoreszenz. (Pbl. **12.** 326. DRP. 56506. 6/4. 90.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co., Elberfeld, *Darstellung gemischter Disazofarbstoffe aus Benzidin, bezw. Tolidin und o-Oxy-p-toluylsäure.* Gelbe bis braunrote gemischte Disazofarbstoffe werden in bekannter Weise erhalten, wenn man auf die durch Einw. von 1 Mol. o-Oxy-p-toluylsäure ($COOH:OH:CH_3 = 1:2:4$) auf 1 Mol. Tetrazodiphenyl-, bezw. Tetrazoditolylchlorid entstehenden Zwischenprodd. entweder in essigsaurer Lsg. Amine oder in alkal. Lsg. Phenole, bezw. Sulfosäuren solcher einwirken läfst. (Pbl. **12.** 208. DRP. 55798. 13/8. 89.)

Kern u. Sandoz, Basel, *Darstellung eines wasserlöslichen blauen Farbstoffs aus Gallocyanin.* Bei der Einw. von Anilin auf Gallocyanin wird ein Molekül Kohlensäure abgespalten, u. es liegt nicht, wie früher angenommen wurde, das Anilinsalz eines Anilids vor, sondern eine Verb., deren Konstitution vorläufig noch unaufgeklärt ist. Diese Verb., welche an und für sich in W. ganz unlöslich ist, läfst sich durch Erhitzen mit Schwefelsäure (66° B.) auf 100° in eine Sulfosäure überführen, welche ziemlich leicht l. in h. W. ist. Die Salze derselben sind mit blauvioletter Farbe leicht löslich u. eignen sich zum Färben und Drucken. (Pbl. **12.** 364. DRP. 55942. 29/9. 89.)

Notizen.

H. Heine, *Die Konservierung der Grünfutterpflanzen durch Einsäuern u. Pressen.* (JLw. **38.** 395—433.)

V. Goldschmidt, *Projektion auf eine andere als die normale Ebene. Zweite Mitt.* (Vgl. **90.** I. 616.) *Mit 48 Textfiguren.* (ZKr. **19.** 35—55. 8/5. Heidelberg.)

Schlufs der Redaktion: den 28. Juli 1891.

Chemisches Central-Blatt.

1891 Band II. No. 8. 19. August.

Anorganische Chemie.

Clemens Winkler, *Über die Reduktion von Sauerstoffverbindungen durch Magnesium.* Vf. berichtete **91.** I. 911, dafs Cu u. Lanthan sich mit Wasserstoff verbinden. Die Fortsetzung der Verss. zeigte diese Fähigkeit auch beim Yttrium u. machte sie wahrscheinlich für Scandium u. Ytterbium. Bor u. Aluminium nehmen bei der Reduktion keinen Wasserstoff auf. Ein Grund, dem Lanthan auf grund dieses Verhaltens Vierwertigkeit zuzusprechen, liegt deshalb nicht mehr vor, der Vf. glaubt besonders nach BRAUNER's Darlegung (**91.** II. 149), dafs Lanthan dreiwertig ist. Eine nochmalige Unters. auch der ersten beiden Gruppen des periodischen Systems ergab negatives Resultat bei Caesium, bei der hohen Reduktionstemperatur des Metalls ist die Wasserstoffverb., falls sie überhaupt existiert, nicht mehr beständig. Die Elemente der zweiten Gruppe — Be, Mg, Ca, Sr, Ba — bilden alle Wasserstoffverbb. der Formel $(RH)_x$. Die Verbb. sind glanzlose erdige Massen. Die Aufnahme des Gases erfolgt erst während Stunden, weshalb die Röhren mit einem Schlicker aus 3 Tln. Chamotte, 1 Tl. rohem Thon u. käufl., mit 4 Tln. W. verd. Wasserglaslsg. bestrichen wurden, das obere Drittel blieb frei. Der Anstrich wurde dreimal wiederholt und jedesmal auf dem Sandbade getrocknet, er ist auch für Verbrennungsröhren zu empfehlen. Zum Teil wurde auch ein eisernes Rohr benutzt. An die Existenz feuerbeständiger Wasserstoffverbindungen des Mg und Ca knüpft Vf. kosmologische Betrachtungen, auf die verwiesen sei. (B. **24.** 1966—84. 13/7. [15/6.] Freiburg i/S. K. Bergakademie.) WAGNER.

Th. Curtius, 9. *Über Diammoniumsemisulfat,* $(N_2H_4)_2H_2SO_4$. In der vom Vf. und SCHULZ (**91.** I. 141) veröffentlichten Abhandlung über: „Hydrazinhydrat und die Halogenverbindungen des Diammoniums" ist folgendes zu berichtigen, resp. zu ergänzen: Das beschriebene Diammoniumsulfat, $N_2H_4.H_2SO_4$ (F. 254°, wl. in W.) ist ein saures, schwefelsaures Salz des Diamids, welches immer entsteht, wenn Schwefelsäure im Überschusse vorhanden ist. Das neutrale Salz, das *Diammoniumsemisulfat,* $(N_2H_4)_2H_2SO_4$ (F. 85°, grofse, glasglzde., flache, anisotrope Tafeln, zerfliefslich an der Luft, reagiert neutral, unl. in A.), entsteht durch Verb. zweier Moleküle Diamid mit 1 Mol. H_2SO_4 nach der Gleichung:

$$2N_2H_4.H_2O + H_2SO_4 = (N_2H_4)_2H_2SO_4 + 2H_2O.$$

Dasselbe wird durch A. aus der wss. Lsg. ölig gefällt und erstarrt bei Zusatz eines Kryställchens krystallinisch. Die Tafeln wurden durch Eindampfen u. schliefsliches Verdunsten der wss. Lsg. im Vakuum erhalten. (Jpr. [2.] **44.** 101—2. 30/6. Kiel. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

L. Crismer, *Reaktion von Wasserstoffsuperoxyd mit Ammoniummolybdat und Citronensäure.* Die Rk. zwischen Wasserstoffsuperoxyd u. Ammoniummolybdat darf nicht nach dem Vorschlage von DENIGÈS (**90.** I. 1029) in schwefelsaurer Lsg. vorgenommen werden, weil dabei die geringsten Mengen Kieselsäure oder Phosphorsäure Gelbfärbung bewirken, noch bei Ggw. von Alkoholen oder Aldehyden, wobei Blaufärbung eintritt. Die Rk. erfolgt ohne diese Störungen, indem man zu der zu prü-

fenden Fl. 3—4 ccm einer 10%ig. Lsg. von Ammoniummolybdat u. darauf einige Tropfen einer 25%ig. Citronensäurelsg. zufügt; schon 0,1 mg H_2O_2 in 400 ccm W. werden mittels der eintretenden Gelbfärbung deutlich nachgewiesen; SiO_2 u. P_2O_5 sind ohne Einwirkung. — Die Salze des Hydroxylamins färben die Molybdatlsgg. braun, namentlich in der Wärme. (BPar. [3.] **6**. 22—23.) Bodländer.

L. **Crismer**, *Darstellung von absolut reinem Wasserstoffsuperoxyd.* Man benutzt die Löslichkeit des Wasserstoffsuperoxydes in Ä. zur Reindarstellung, indem man Bariumsuperoxyd mit einem geringen Überschusse von verd. HCl, D. 1,10 zersetzt u. die Lsg. mit einem gleichen Volum Ä. schüttelt. Dieser nimmt einen Teil des H_2O_2 auf, er wird abgehoben, mit reinem W. geschüttelt, an das er einen Teil des H_2O_2 abgiebt, wieder zur $BaCl_2$-haltigen H_2O_2-Lsg. gebracht, damit geschüttelt, wieder mit reinem W. geschüttelt u. s. f. Man erhält so wss. Lsg. von H_2O_2 von 0,5 bis bis 0,9%, die absolut neutral u. frei von festen Bestandteilen sind u. keine Chlorreaktion mit Silbernitrat geben; sie enthalten etwas Ä., der zur Konservierung dient u. von dem sie durch Destillation im Vakuum befreit werden können. Der Gehalt an H_2O_2 nimmt bei längerer Aufbewahrung sehr langsam ab. (BPar. [3.] **6**. 24—25.) Bodländer.

R. **Engel**, *Über die Einwirkung des Kaliumpermanganates auf Wasserstoffsuperoxyd.* Wenn man eine mit H_2SO_4 angesäuerte Lsg. von Kaliumpermanganat zu Wasserstoffsuperoxyd bringt, so tritt nicht immer die Rk. zwischen beiden sofort unter Entwickelung von Sauerstoff u. Entfärbung des Permanganates ein, sondern zuweilen erst nach einiger Zeit; bei weiterer Zufügung von Permanganat findet die Entfärbung sofort statt. Versetzt man das Wasserstoffsuperoxyd mit etwas Manganosulfat, so bewirkt schon der erste Zusatz von Permanganat den Eintritt der Rk. Die Ggw. von Mangansulfat, das ja aus der Rk. entsteht, ist zu deren Eintritt nötig, u. der Vf. nimmt an, dafs zuerst Permanganat mit Manganosulfat unter Bild. von Manganisulfat reagiert, welche Rk. von Berthelot nachgewiesen wurde. Das Manganisulfat ist in Ggw. von H_2O_2, wie der Vf. nachwies, nicht beständig, sondern wird durch dasselbe zu Manganosulfat reduziert. — Ist das angewandte H_2O_2 sehr rein u. enthält die H_2SO_4 keine SO_2, noch nitrose Verbb., die aus Permanganat etwas Manganosulfat bilden, so reagiert reines Permanganat nur langsam mit H_2O_2. Da diese Bedingungen nur selten erfüllt sind, so wird auch der verzögerte Eintritt der Rk. nur selten beobachtet. (BPar. [3.] **6**. 17—19.) Bodländer.

Dumont, *Alkoholat des Schwefelkaliums.* Durch Verdampfen einer Lsg. von Schwefelkalium in absol. A. oder durch Ausfällen aus dieser Lsg. mittels Ä. erhält man Krystalle eines Alkoholates der Formel $C_2H_6O.K_2S_2$; die Verb. schm. bei 60° u. verliert in der Wärme die Hauptmenge ihres A. (vgl. **91**. II. 14.) (Soc. chim de Paris. [12/6.*]; BPar. [3.] **6**. 6.) Bodländer.

V. **Wartha**, *Zur Kenntnis der Metallkohlenoxydverbindungen.* Bei Darst. der von Mond, Langer u. Quincke beschriebenen Verb. $Ni(CO)_4$ (**90**. II. 331. 544; **91**. II. 249) machte Vf. die Beobachtung, dafs CO, entgegen den Angaben dieser Forscher, bei 15—750° C. auf Fe einwirkt, so dafs die aus unreinem Ni_2O_3 dargestellte Verb. stets Fe-haltig war. Beim Stehen, in Kältemischung selbst, scheidet sich eine braune Fe-haltige Verb. ab, die stark an der Wandung des Rohres adhäriert; manchmal setzt sich auch eine apfelgrüne, flockige Verb. ab, die wie die erstere Ni u. Fe enthält. Nach dem Abgiefsen der Fl. über dem Nd. explodierte der braune Körper ohne sichtliche Ursache, wobei sich die Gefäfswandung mit einer undurchsichtigen Ni-Fe-Schicht überzog. Auch beim Mischen des Dampfgemenges der von dem Nd. abgegossenen Fl. mit O im Eudiometerrohre trat eine heftige Explosion ein, deren Ursache Vf. näher studieren will. (ChZ. **15**. 916.) Hefelmann.

Engel, *Farbenänderung des Kobaltchlorürs unter dem Einflusse von Salzsäure.*

Die Farbenänderung von rosa in blau, die eine wss. Lsg. von $CoCl_2$ auf Zusatz von HCl erfährt, wird nicht durch eine Entwässerung des gelösten Salzes herbeigeführt, sondern durch die Bildung eines Chlorhydrates von $CoCl_2$. — Die nämliche Farbenänderung einer $CoCl_2$-Lsg. beim Eintrocknen auf Papier rührt gleichfalls nicht von der Entwässerung her, sondern von einer Einwirkung der Cellulose auf das Kobaltsalz; auf unglasiertem Porzellan findet ein solcher Farbenwechsel nicht statt.

Zu demselben Gegenstande werden noch folgende Bemerkungen gemacht.

Wyrouboff bezweifelt nicht die Existenz von Chlorhydraten des $CoCl_2$', glaubt aber, daſs in den meisten Fällen, in denen die $CoCl_2$-Lsg. eine blaue Färbung annimmt, dies auf Bildung eines niederen Hydrates beruhe. Allerdings ist dessen Färbung im festen Zustande intensiver u. nicht der einer erhitzten Lsg. von $CoCl_2$ gleich; dies ist aber nur ein optisches Phänomen, da man, wenn man das feste rote Kobaltsalz erwärmt u. unter dem Mikroskop beobachtet, nicht die einfache Blaufärbung wie im reflektierten Lichte beobachtet, sondern neben einander rote, noch ungeschmolzene Krystalle, blaue Schmelze u. kleine helle, fast undurchsichtige Nadeln bemerkt, deren Menge bei Steigerung der Temperatur zunimmt; das Hydrat $CoCl_2.H_2O$ ist fast ganz hell.

Chassevent hat ein Doppelsalz der Formel $CoCl_2.LiCl.3H_2O$ erhalten, welches dem sauren Kobaltchlorür entspricht u. dieselbe Blaufärbung zeigt. Das Doppelchlorid von Lithium u. Kupfer, $CuCl_2.LiCl.3H_2O$, ist rot.

Le Chatelier bestreitet nicht die Blaufärbung der Doppelsalze, Chlorhydrate u. Alkoholate des Kobaltchlorürs, glaubt aber nicht, daſs durch sie die Farbenänderungen der $CoCl_2$-Lsgg. erklärt werden, sondern nimmt an, daſs eine einfache Entwässerung des Salzes eine ebenso gute Erklärung giebt. Wollte man annehmen, daſs in den neutralen $CoCl_2$-Lsgg. sich ein Chlorhydrat bilde, so müſste gleichzeitig ein Oxychlorür entstehen, welches, in reinem W. unl., es nach den Verss. von Engel in noch höherem Grade bei Ggw. einer anderen Verb. in der Lsg. sein müſste. — Daſs Calciumcarbonat durch eine Lsg. von $CoCl_2$ oder $CuCl_2$ zers. wird, kann nicht als Beweis für die Bild. eines Chlorhydrates angesehen werden, weil dieselbe Zers. auch in Lsgg. der Nitrate u. Sulfate auftritt, u. man dann annehmen müſste, daſs keine Lsgg. der neutralen Salze existieren, sondern nur Mischungen von sauren u. basischen Salzen.

Auch erfolgt die Entwässerung des Salzes in der Lsg. nicht, wie Engel annimmt, dadurch, daſs ein Körper zugegen ist, der sich des ganzen Lösungswassers bemächtigt, sondern einfach infolge der Verdünnung der Lsg. durch einen inerten Körper, der eine Vermehrung der Dissociation des Hydrates in ähnlicher Weise bewirkt, wie es eine Druckverminderung oder eine Vermischung mit einem intakten Gase in gasförmigen Systemen thut. Die Hydrate der HCl, des $CaCl_2$, des A. sind derartige inerte Körper, wobei man als inert alle die Körper bezeichnet, die nicht Prodd. der Dissociation des Hydrates sind. (Soc. chim. de Paris [12/6.*]; BPar. [3.] **6.** 3—4.)

Bodländer.

Sydney Young, *Die Dampfdrucke des Quecksilbers.* Zur Verbesserung der früher vom Vf. gemeinsam mit Ramsay aufgestellten Tabelle über die DD. des Quecksilbers hat der Vf. zwei neue Bestimmungen bei 183,75° u. 236,9° gemacht u. daraus, sowie aus den Beobachtungen von Callendar und Griffiths über K. des Quecksilbers (**91.** I. 252) eine neue Tabelle berechnet, wobei auch berücksichtigt wurde, daſs Regnault die Temperatur des sdd. Schwefels, bei der als höchster Temperatur früher die DD. des Quecksilbers bestimmt worden war, um 4° zu hoch angenommen hatte. (JÇhS. [18/6.*]; ChN. **64.** 21.) Bodländer.

Prud'homme, *Eigenschaften des Kupferoxydammoniaks.* Kupferoxydammoniak ist ein stärkeres Oxydationsmittel als H_2O_2 in Bezug auf Cellulose und verwandelt

letztere in Oxycellulose; es entfärbt Indigblau weit schneller als H_2O_2. Auf mercerisierte Baumwolle wirkt es, ähnlich wie H_2O_2, stärker ein, als auf natürliche Baumwolle. Schüttelt man NH_3 in einem mit Luft gefüllten Ballon mit Cu-Drehspänen, so bildet sich CuO u. N_2O_3. Beide Rkk. verlaufen indes nicht gleichzeitig. Im Anfange enthält die Fl. kein NH_4NO_2. Auf Zusatz verd. H_2SO_4 wird die blaue Lsg. entfärbt, metallisches Cu gefällt u. die Lsg. enthält Cu_2SO_4. Behandelt man NH_4NO_2 oder ein äquivalentes Gemisch von $NaNO_2$ und NH_4-Salz in der Kälte mit Cu, so entwickelt sich erst NO_2 u. darauf NH_3:

$$2NH_4NO_2 + Cu = 2NO + CuO + 2NH_3 + H_2O.$$

Fügt man zu dem NH_4NO_2 noch NH_3, so wird N entwickelt:

$$2NH_4NO_2 + 3Cu = 2N + 3CuO + 2NH_3 + H_2O.$$

In beiden Fällen färbt sich die Fl. plötzlich dunkelblau. Auf genügenden Zusatz von W. wird $Cu(OH)_2$ gefällt. Auf Zusatz von verd. Essigsäure wird CuO niedergeschlagen in dem Augenblick, wo das NH_3 neutralisiert ist. Die gewöhnliche Kupferoxydammoniaklsg., durch Schütteln von NH_3 mit Cu u. Luft erhalten, wird ebenfalls durch genügende Mengen W. zers. (Msc. [4.] **5**. 681. Juli.) HEFELM.

B. Kouriloff, *Die Superoxyde des Kadmiums.* Diese Verbb. sind, abgesehen von den älteren Angaben von THENARD, in neuerer Zeit von HAAS (B. **17**. 2249) untersucht, aber unvollkommen analysiert worden. Vf. stellte das Superoxyd des Kadmiums u. auch des Zinks dar, indem er die entsprechenden Hydroxyde mit einer verd. Lsg. von Wasserstoffsuperoxyd auf dem Wasserbade beinahe zur Trockne eindampfte. Die weiße Farbe des Kadmiumhydroxyds wurde gelb, während das Zinkhydroxyd scheinbar ungeändert blieb. Die Zus. beider Superoxyde ist dieselbe, nämlich $CdO_2.Cd(OH)_2$, bezw. $ZnO_2.Zn(OH)_2$. Dieselben stellen Pulver von krystallinischer Struktur dar, das Superoxyd des Kadmiums ist gelb, das des Zinks weiß. Ersteres ist in Ammoniak unl. Bei Behandlung mit Säuren entsteht Wasserstoffsuperoxyd. Beim Erhitzen erfolgt Zers., die bei 180° vollständig ist. (An. [6.] **23**. 429—32. Juli. Kasan. Lab. von FLAVITZKY.) SACHSSE.

Winny Schmitz-Dumont, *Über die sogen. Arsenvanadinsäuren und ihre Verbindungen.* Nach einer Schilderung der bei seinen Verss. angewandten Methoden beschreibt Vf. folgende Verbb. Die von BERZELIUS beschriebene *„arsensaure Vanadinsäure“* ist identisch mit der von FERNANDEZ Y CHÁVARRI beschriebenen (Diss. Halle 1886), $V_2O_5.As_2O_5$. Das krystall. *arsensaure Vanadinoxyd* (BERZELIUS) enthält 3 Mol. chemisch gebundenes W. u. entspricht der Formel $V_2O_4.2As_2O_5.3H_2O$; es läßt sich leicht durch Kochen molekularer Gewichtsmengen $V_2O_5.As_2O_5$ u. As_2O_3 in wss. Lsg. mit freier Arsensäure darstellen. $V_2O_5.As_2O_5 + 10$ aq (FERNANDEZ) enthält ein Molekül W. fester gebunden, als die übrigen, entläßt aber auch dieses unzersetzt bei der Temperatur des sd. Schwefels. $V_2O_5.As_2O_5 + 2$ aq. scheidet sich aus beim Abdampfen einer Lsg. mit viel HNO_3. Diese Verb. bildet sich auch durch Oxydation von $V_2O_4.2As_2O_5.3H_2O$ mit HNO_3 im wasserhaltigen, u. durch Erhitzen derselben auf Temperaturen nahe 500° im wasserfreien Zustande. — Die DITTE'sche Säure (**86**. 360) konnte Vf. nicht erhalten, ebensowenig wie die von W. GIBBS (**86**. 293) beschriebenen. — Die Darst. der Verbb. vom Typus $2R^{II}O.2V_2O_5.3As_2O_5 +$ x aq. aus Carbonaten, Arsenvanadinsäure u. Arsensäure verläuft stets glatt, wenn ein Überschuß an Säure angewandt wird. — $2MgO.2V_2O_5.3As_2O_5 + 23H_2O$ (FERNANDEZ) wird auch nach der Gleichung erhalten:

$$2Mg(VO_3)_2 + 3As_2O_5 = 2MgO.2V_2O_5.3As_2O_5.$$

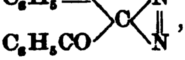
$2ZnO.2V_2O_5.3As_2O_5 + 23H_2O$ (FERNANDEZ) krystallisiert in gut ausgebildeten Prismen; $2CaO.2V_2O_5.3As_2O_5 + 21H_2O$ (20?) in undeutlichen, tafelförmigen, schnell verwitternden Krystallen. $2SrO.2V_2O_5.3As_2O_5 + 20H_2O$ bildet lang ge-

streckte Prismen, welche langsam verwittern das entsprechende Ammoniumsalz enthält $4H_2O$, bildet körnige Krusten, besteht aus mikroskopischen, flachen Prismen und entsteht aus $AmVO_3$ u. H_3AsO_4. — Verbindungen $R^{II}O . V_2O_5 . As_2O_5 + xH_2O$ wurden durch freiwillige Zersetzun von Lösungen der Verbindungen $2R^{II}O. 2V_2O_5.3As_2O_5$ gewonnen. Mikroskopische Nadeln. Die zl. Magnesiumverb. $MgO. V_2O_5.As_2O_5 + 10H_2O$ wurde auch direkt aus $Mg(VO_3)_2$ u. As_2O_5 erhalten: die Zn-Verb. mit 6 (7?) H_2O ist ll., die Cu-Verb. mit $4H_2O$ ist wl. u. die Co-Verb. mit 9 W. zl. — Verbb. $R^I{}_2O . 2V_2O_5 . As_2O_5 + x$ aq., wl., mkr. Nadeln, erhalten durch direkte Synthese u. als Zersetzungsprodd. Das Ammoniumsalz, $Am_2O. 2V_2O_5.As_2O_5$, u. das Kaliumsalz krystallisieren mit $5H_2O$. Das DITTE'sche Salz, $5[NH_4]_2O.2V_2O_5. 4As_2O_5 + 18H_2O$, konnte Vf. nicht erhalten. (Diss. Berlin 23/2. 91. II. Chem. Labor. d. Univ. Berlin.) PROSKAUER.

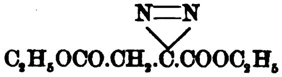
Organische Chemie.

Th. Curtius, *Nomenklatur von organischen Verbindungen, welche zwei unter sich gebundene Stickstoffatome enthalten.* Die grofse Anzahl der seit Entdeckung des Diamids dargestellten Verbb. mit zwei unter sich gebundenen Stickstoffatomen macht eine einigermafsen einheitliche Nomenklatur notwendig, u. wird sich Vf. bei solchen organischen Verbb. (Hydrazinderivate u. ihre nächsten Verwandten, die fetten Diazoverbb.) einer Bezeichnungsweise bedienen, welche nach folgenden Gesichtspunkten durchgeführt ist: 1. Zwei unter sich einfach gebundene Stickstoffatome, welche das vierwertige Radikal (N—N)'''' repräsentieren, bilden die „*Azigruppe*" (am Ende eines Wortes „*azin*" zu schreiben). 2. Zwei unter sich doppelt gebundene Stickstoffatome, das einwertige Radikal (N=N)'' vorstellend, bilden die bekannte „*Azogruppe*" (am Ende eines Wortes „*azon*" zu schreiben). 3. Sobald eines dieser Radikale partiell oder ganz mit Wasserstoff gesättigt wird, tritt vor die Worte „Azi" oder „Azo" die Silbe „*Hydr-*", wodurch die Bezeichnungen „*Hydrazo*", „*Hydrazi*" entstehen (am Ende eines Wortes „*Hydrazon*", „*Hydrazin*" zu schreiben. — Alle Azo-, Diazo-, Hydrazinverbb. leiten sich hiernach vom Hydrazon, NH=NH (Diimid, noch nicht dargest.) oder vom Hydrazin, $NH_2—NH_2$ (Diamid) durch Ersatz von Wasserstoff ab, wodurch sich die Benennungen für die betr. Verbb. zwanglos ergeben. 1. Primäre oder symmetrisch sekundäre Hydrazine, erhalten durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Säureester, Säureamide, Säurechloride, Glykolsäureester: z. B. Benzoylhydrazin, $C_6H_5CO.NH.NH_2$, Methylhydrazincarbonsäure (Amidoglykokoll), $NH_2NH.CH_2.CO_2H$, symmetrisch. Dibenzylhydrazin, $C_6H_5CH_2.NH—NH.CH_2C_6H_5$; 2. unsymm. sekundäre Hydrazine, erhalten durch Einw. von Aldehyden und Monoketonen auf übersch. Hydrazinhydrat. Z. B. Benzalhydrazin, $C_6H_5CH : N—NH_2$; 3. tertiäre Hydrazine, gewonnen aus primären durch Kondensation mit Aldehyden oder Ketonen: z. B. Benzoylbenzalhydrazin, $C_6H_5CO.NHN : CHC_6H_5$; 4. Azine, entstanden aus unsymm. sekundären Hydrazinen mittels Aldehyden oder Ketonen, ferner aus Hydrazinhydrat und Aldehyden und Ketonen: z. B. Benzalazin, $C_6H_5CH : N—N : CHC_6H_5$; Benzaläthylidenazin, $C_6H_5CH : N—N : CH.CH_3$; 5. Derivate des Azomethylens, : a. mit Alkylen u. Acidylen: z. B. Benzoylphenylazomethylen (I), b. mit Alkylen und Carboxylen: z. B. Methylazomethylendicarbonsäureester (Diazobernsteinsäureester) (II):

I.

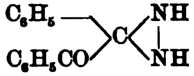
,

II.

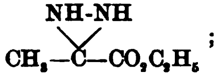
;

6. Derivate des Hydrazimethylens, $CH_2<\begin{smallmatrix}NH\\|\\NH\end{smallmatrix}$: a. mit Alkylen u. Acidylen: z. B. Benzoylphenylhydrazimethylen (III), b. mit Alkylen und Carboxylen: z. B. Methylhydrazimethylencarbonsäureester (= α-Hydrazipropionester) (IV):

III.

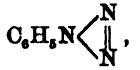


IV.



7. Derivate des Azoimids, $NH<\begin{smallmatrix}N\\||\\N\end{smallmatrix}$: a. mit Alkylen: z. B. Phenylazoimid (= Diazobenzolimid) (V), b. mit Acidylen: z. B. Phenylamidoacetylazoimid (VI):

V.



VI.

(Jpr. [2.] **44.** 96—101. 30/6. [Mai.] Kiel. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Paul Otto, VI. *Über die Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Glykolchlorhydrine.* Vf. studierte die Einw. von Chlorkohlenoxyd auf Glykolchlorhydrin, α-Dichlorhydrin und β-Dichlorhydrin. I. Aus Chlorkohlenoxyd und Glykolchlorhydrin erhielt schon NEMIROWSKY (Jpr. [2.] **31.** 173) Chloräthylchlorkohlensäureester und aus diesem und Anilin den Chloräthylphenylcarbaminsäureester. Letztere Verb. liefert a. mit Kalilauge (NEMIROWSKY) die Anhydridverbindung $\begin{smallmatrix}CH_2OCONC_6H_5\\ CH_2\text{——}|\end{smallmatrix}$, b. mit höchst konz. Kalilauge (Vf.): *Oxäthylanilin*, $HO.C_2H_4.NH.C_6H_5$ (K. 280—285°, Öl) u. *Diäthylendiphenylamin*, $[N(C_2H_4)(C_6H_5)]_2$ (F. 154°, Nadeln aus A.). $ClCH_2.CH_2OCONHC_6H_5 + 3KOH = HOCH_2.CH_2.NHC_6H_5 + K_2CO_3 + KCl + H_2O$; ferner: $2HOC_2H_4NHC_6H_5 = [N(C_2H_4)(C_6H_5)]_2 + 2H_2O$. Das durch Erhitzen (16 Min., Sd.) von Glykolchlorhydrin (10 g) mit Anilin (22 g) direkt erhältliche Oxäthylanilin giebt a. beim Behandeln (5 Stdn., Röhre) mit flüss. Chlorkohlenoxyd die NEMIROWSKY'sche Anhydridverb. $N\begin{smallmatrix}C_2H_4OCO\\ C_6H_5\ |\end{smallmatrix}$ (F. 122°, rhomb. Blättchen aus A.), b. beim Einleiten von $COCl_2$ in die äther. Lsg. salzsaures Oxäthylanilin. — Den Anilinverbb. wurden folgende analoge Verbb. des α- und β-Naphtylamins hergestellt: 1. *Chloräthyl-α-naphtylcarbaminsäureester*, $ClC_2H_4.OCONHC_{10}H_7$ (F. 100—101°, Nadeln, ll. in A., Ä., fast unl. in W.), aus Chloräthylchlorkohlensäureester u. α-Naphtylamin; 2. *Chloräthyl-β-naphtylcarbaminsäureester* (F. 98°, glzde. Blättchen, ll. in A., Ä., unl. in W.), mittels β-Naphtylamin; 3. *α-Anhydridverb.*, $CH_2.CH_2OCONC_{10}H_7$ (F. 125°, Blättchen, unl. in Ä., ll. in h. A., wl. in k. A.) u. *β-Anhydridverb.* (F. 189°, Tafeln, unl. in Ä. u. k. A., wl. in h. A.), beide erhalten aus den Naphtalidverbb. mittels Kalilauge (1 : 2); 4. *Oxäthyl-α-naphtylamin*, $HOC_2H_4NHC_{10}H_7$ (F. 52°, blaue Nadeln, zunächst blaues Öl, sll. in A., Ä.) u. *Oxäthyl-β-naphtylamin* (F. 51°, Blättchen, sll. in A., Ä.), beide erhalten aus den Naphtalidverbb. mittels gesättigter Kalilauge. — II. α-Dichlorhydrin giebt mit flüssigem $COCl_2$ bei 170° (24 Stdn.), den Dichlorisopropylchlorkohlensäureester $(CH_2Cl)_2CH.OCOCl$ (K. 185—187°, farbl. Fl.), welche Verb. folgende Anilid-, bez. α- und β-Naphtalidverbb., bez. Ammoniakverbb. liefert: 1. Dichlorisopropylphenylcarbaminsäureester, $(CH_2Cl)_2CHOCONHC_6H_5$ (F. 73°, anscheinend rhombische Krystalle aus Alkohol); 2. Dichlorisopropyl-α-naphtylcarbaminsäureester, $(CH_2Cl)_2CHOCONHC_{10}H_7$ (F. 115°, glzd. weiße Nadeln aus A.); 3. Dichlorisopropyl-β-naphtylcarbaminsäureester (F. 101°, Blättchen aus A.); 4. Dichlorisopropylcarbamin-

säureester, $(CH_2Cl)_2CHOCONH_2$ (F. 80°, anscheinend rhombische Krystalle). Die Anilid-, resp. Naphtalidprodd. gehen beim Behandeln mit Kalilauge (1 : 2) unter Abspaltung von HCl in folgende Anhydridverbb. über:

ad 1.	ad 2.	ad 3.
CH_2Cl $CHOCONC_6H_5$ CH_2 —┘	CH_2 —┐ $CHOCONC_{10}H_7$ CH_2Cl	
F. 103°, Nadeln	F. 118°, Blättchen	F. 107°, Nadeln. —

III. β-Dichlorhydrin giebt mit flüss. Phosgen bei Eiskühlung unter lebhafter HCl-Entw. β-Dichlorpropylchlorkohlensäureester, $ClCH_2.CHCl.CH_2OCOCl$ (K. 185—187°, farbl. Fl.). Amid-, Anilid- u. α- u. β-Naphtalidprodd.: 1. α-β-Dichlorpropylcarbaminsäureester, $CH_2Cl.CHCl.CH_2OCONH_2$ (F. 75°, rhombische Krystalle); 2. α-β-Dichlorpropylphenylcarbaminsäureester, $CH_2Cl.CHCl.CH_2OCONHC_6H_5$ (F. 73—74°, Prismen aus A., ll. in A., Ä., unl. in W.); 3. α-β-Dichlorpropyl-α-naphtylcarbaminsäureester, $CH_2Cl.CHCl.CH_2OCO.NHC_{10}H_7$ (F. 93°, Nadeln aus A.); 4. α-β-Dichlorpropyl-β-naphtylcarbaminsäureester (F. 99°, Blättchen aus A.). Kalilauge von 1 : 2 Konzentration wirkt auf diese Naphtalid-, bez. Anilidprodukte nicht ein. — Konzentrierte Kalilauge führte weder bei den Carbaminsäureestern unter II, noch unter III (s. o.) zu einheitlichen Prodd. (Jpr. [2.] **44**. 15—23. 30/6. Dresden. Techn. Hochschule. Organ.-Chem. Lab. v. Prof. R. SCHMITT.) WACHTER.

K. Auwers u. **A. Imhäuser**, *Über die Bromierung von Bernsteinsäuren u. deren Alkylderivaten.* Die bei der Bromierung aliphatischer Dicarbonsäuren (vgl. AUWERS und BERNHARDI Heft Nr. 10) beobachteten Regelmäſsigkeiten verschwinden bei den Bernsteinsäuren, andere Regelmäſsigkeiten konnten noch nicht festgestellt werden. Anscheinend begünstigen aber eintretende Alkylgruppen wie die Anhydridbildung, so auch die Abspaltung von BrH aus den monobromierten Säuren, so daſs ungesättigte Säuren entstehen. Aus *Bernsteinsäure* entsteht im allgemeinen Monobrombernsteinsäure, die s-Dibromverb. aber kann erhalten werden, wenn man — übrigens auch im offenen Gefäſse — bei 100° bromiert. *Brenzweinsäure* bildet bei 90° Monobrombernsteinsäure mit mehr oder weniger Dibrombernsteinsäure, bei 100° ausschlieſslich letztere, nämlich Citradibrombrenzweinsäure. Daneben entsteht etwas Bromcitraconsäureanhydrid. Aus den beiden *s-Dimethylbernsteinsäuren* endlich bildet Br im offenen Gefäſse hauptsächlich Pyrocinchonsäureanhydrid. (B. **24**. 2033—40. 13/7. [1/7.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

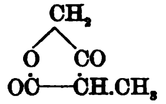
J. Ville, *Verbindungen der Aldehyde mit phosphoriger Säure.* (An. [6.] **23**. 289—362. Juli. — C. **88**. 1504; **89**. I. 318; **90**. I. 640.) SACHSSE.

P. Walden, *Zur Kenntnis der Tetrinsäure, Oxytetrinsäure u. ihrer Homologen.* Verfasser hat die Leitfähigkeit dieser Säuren u. ihrer Natronsalze untersucht. Nach OSTWALD (**87**. 501) wächst die molekulare Leitfähigkeit neutraler Na-Salze bei 25° zwischen 32 u. 1024 l Verdünnung für das Äquivalent für einbasische Säuren um ca. 10, für zweibasische um 18—20 etc. Tetrinsäure und ihre Homologen liefern Δ32—1024 = rund 10, es liegen also einbasische Säuren vor. Aus der Leitfähigkeit der freien Säuren:

Tetrinsäure	$K = 0{,}0082$ $\mu\infty$ 358	Hexinsäure	$K = 0{,}0084$ $\mu\infty$ 354
Pentinsäure	$K = 0{,}0087$ $\mu\infty$ 356	Isoheptinsäure	$K = 0{,}0083$ $\mu\infty$ 352
Isochinsäure	$K = 0{,}0077$ $\mu\infty$ 350		

ergiebt sich, daſs sie viel stärkere Säuren sind als die Saccharine, man darf ihnen also eine andere Konstitution zusprechen. Da die Tetrinsäuren vielleicht deshalb besonders stark sein konnten, weil sie ein sogen. leicht bewegliches H-Atom besitzen,

so wurden einige in dieser Hinsicht ähnliche Körper auf Leitfähigkeit untersucht. *Acet- und Acetylacetessigester* sind so gut wie Nichtleiter, *Trioxychinolin und α-Naphtol* sind sehr schlechte Leiter. Eine überraschend grofse Leitfähigkeit zeigt der *o-Nitrobenzoylmalonsäureäthylester* (**89.** II. 89), $H.C \begin{cases} COOC_2H_5 \\ OC.C_6H_4.NO_2 \\ COOC_2H_5 \end{cases}$. Man fand $K = 0{,}0207$ u. $0{,}0208$, $\mu\ \infty\ 349$. Als ein Beweis gegen die MOSCHELES'sche Konstitutionsformel der Tetrinsäure kann deshalb die Leitfähigkeit nicht gelten. WEDEL's Auffassung als zweibasisches Derivat des Succinylobernsteinsäureesters ist aber entschieden falsch.



Die Oxytetrinsäuren erweisen sich nach der Leitfähigkeit ihrer Natriumsalze als entschieden zweibasische Säuren und zwar ist identisch: Oxytetrinsäure mit Mesaconsäure, Oxypentinsäure mit Äthylfumarsäure, Oxyhexinsäure mit Äthylmesaconsäure (**91.** I. 352). Hiernach mufsten sich die Hydroxytetrinsäuren als substituierte Bernsteinsäuren erweisen, was sich bestätigte. Es ist identisch: Hydroxytetrinsäure mit Methylbernsteinsäure, Hydroxy- und Isohydroxyhexinsäure mit Propyl- und Isopropylbernsteinsäure und die Hydroxyheptinsäure mufs als Isobutylbernsteinsäure angesprochen werden.

Schliefslich teilt noch Vf. einiges über die Darst. der verschiedenen Säuren mit (B. **24.** 2025—39. 13/7. [18/6.] Riga. Polyt.) WAGNER.

V. Coblentz, *Über einige Selen- und Schwefelderivate des Äthyl- und Propylamins.* Dargestellt wurden einige Schwefelderivate des Äthylamins und selenhaltige Abkömmlinge beider Basen, das Verfahren hat GABRIEL **89.** II. 783 beschrieben. *Rhodanäthylphtalimid,* $(C_8H_4O_2):N.CH_2.CH_2.SCN$, F. 108°; *Äthyldisulfiddiphtalaminsäure,* $C_{20}H_{20}N_2S_2O_6$. Schuppen aus A., F. 128—130°; *β-Selencyanäthylphtalimid,* $C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.SeCN$, F. 124—125°; *γ-Selencyanpropylphtalimid,* $C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.CH_2.SeCN$, F. 102°; *Äthyl-β-diselениddiphtalaminsäure,* $C_{20}H_{20}Se_2N_2O_6$, F. 118—119°; *Propyl-γ-diseleniddiphtalaminsäure,* $C_{22}H_{24}N_2O_6Se_2$, F. 84°; *salzs. Diamidoäthyl-β-diselenid (Diselenoäthylamin),* $(Se.CH_2.CH_2.NH_2)_2,2HCl$, F. 188°, Pikrat, $C_{16}H_{18}N_8O_{14}Se_2$, orange Nadeln aus A., F. 178°; *salzsaures Diamidopropyl-γ-diselenid (Diselenopropylamin),* $(Se.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2)_2,2HCl$, F. 170°, Pikrat, $C_{18}H_{22}N_8O_{14}Se_2$, orangerot, F. 165°. (B. **24.** 2131—36. 13/7. [23/6.] Berlin. I. Univ.-Lab.) WGNR.

J. Norman Collie, *Das Lakton der Triacetsäure.* In seiner früheren Mitteilung (**91.** I. 657) fafste der Vf. die Dehydracetsäure als Lakton der Tetracetsäure auf u. nahm an, dafs aufser den beiden Kondensationsprodd. der Essigsäure der Di- und Tetracetsäure auch noch eine Triacetsäure von der Formel $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_2.COOH$ existieren müsse. Das *Lakton der Triacetsäure* hat der Vf. durch Einw. von konz. H_2SO_4 auf Dehydracetsäure bei 130—135° dargestellt, wobei die Rk. $C_8H_8O_4 + H_2O = C_6H_6O_3 + C_2H_4O_2$ stattfindet.

Das Lakton krystallisiert aus Wasser in Nadeln vom F. 188—189°; seine Eigenschaften sind denen der Dehydracetsäure ähnlich. Mit NH_3 bildet es kein beständiges Salz, da aus den Lösungen in NH_3 in der Kälte die Säure wieder auskrystallisiert. Beim Kochen mit W. bildet es CO_2 u. Acetylaceton ganz analog der Dehydracetsäure u. Diacetsäure. Beim Erwärmen mit konz. Natronlauge entstehen Aceton u. Essigsäure. Brom wirkt unter Bildung eines Substitutionsprod. $C_6H_5BrO_3$, F. 200—205°, ein, Hydroxylamin giebt ein in langen, bei 230—231° schm. Nadeln krystallisierendes Hydroxim. Bei Erhitzung mit NH_3 entsteht nach der Gleichung:

$$C_6H_6O_3 + NH_3 = C_6H_7NO_2 + H_2O$$

eine Stickstoffverb., welche mit Natronlauge kein NH_3 abspaltet und vermutlich ein Pyridin oder ein Pyrrol ist. (LChS. [18/6.*]; ChN. **64.** 19.) BODLÄNDER.

J. Norman Collie, *Notiz über einige Reaktionen der Dehydracetsäure.* Wenn man für die Darstellung der Dehydracetsäure Acetessigsäureäthyläther durch ein heifses Rohr leitet, so entsteht nicht nur A., sondern auch Äthylen und Aceton. — Die Dehydracetsäure ist mit Wasserdampf etwas flüchtig u. zers. sich beim Kochen mit W. in CO_2 u. Dimethylpyrron nach der Gleichung:

$$C_8H_8O_4 + H_2O = C_7H_8O_2 + CO_2 + H_2O.$$

Diese Zers. ist noch stärker bei Ggw. von HCl, mit welcher das Dimethylpyrron enie schön krystallisierte Verb. bildet. — Mit Baryt bildet die Dehydracetsäure nicht ein Salz der Formel $(C_8H_7O_4)_2Ba$, sondern ein Salz der *Tetracetsäure*, $C_8H_{10}O_5$, von der Formel $(C_8H_9O_5)_2Ba$. — Wenn man Dehydracetsäure zu einer Lsg. von Kupferacetat in überschüssigem NH_3 fügt, so entsteht ein grünes unl. Salz der Formel $C_{24}H_{26}O_9N_2Cu$, welches sehr beständig ist und selbst in der Siedehitze durch H_2S nicht angegriffen wird; durch HCl wird es aber leicht unter Entbindung von Dehydracetsäure zersetzt. Die Bildung des Salzes erfolgt wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$3C_8H_8O_4 + 3NH_3 + Cu(C_2H_3O_2)_2 = C_{24}H_{26}O_9N_2Cu + 3H_2O + 2C_2H_4O_2.$$

(LChS. [18/6.*]; ChN. **64**. 18—19.) BODLÄNDER.

Emil Fischer u. Rudolf Stahel, *Notiz über den l-Sorbit.* Vff. teilten **91**. I. 652 mit, dafs durch Reduktion von l-Gulose eine Verb. entstehe, die wahrscheinlich l-Sorbit sei. Dies ist jetzt bestätigt. *l-Sorbit*, $C_6H_{14}O_6 + \frac{1}{2}H_2O$, F. 75°, Nädelchen aus 7 Tln. 90%igem A., bei Ggw. von Borax ist die Drehung nach links fast ebenso grofs wie für *d-Sorbit*. Dieser hat — in k. gesättigter Boraxlsg. — $[\alpha]_D^{20} = +1,4$. (B. **24**. 2144. 13/7. [22/7.].) WAGNER.

Ludwig Gattermann, *Verfahren zur Isolierung aromatischer Sulfosäuren.* Gewisse aromatische Sulfosäuren werden durch Chlornatrium als Natronsalze ausgesalzen. Dieses in der Technik bereits bekannte Verfahren will der Vf. auf seine allgemeine Anwendbarkeit — auch in der Fettreihe — prüfen. (B. **24**. 2121—22. 13/7. [22/6.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

Thv. Lindeman, *Über einige Einwirkungsprodukte von Epichlorhydrin auf Phenole.* Aus Phenol u. Epichlorhydrin entsteht bei 150° im Rohre nach:

$$C_6H_5OH + \underbrace{CH_2.CH}_{O}.CH_2Cl = C_6H_5.O.CH_2.CH(OH).CH_2Cl$$

vorwiegend der Salzsäureäther des Monophenolglycerinäthers, der durch sd. NaOH-Lauge nach:

$$C_6H_5.CH_2.CH(OH).CH_2Cl + NaOH = C_6H_5.O.CH_2.\underbrace{CH.CH_2}_{O} + NaCl + H_2O$$

in Phenolglycidäther übergeht. Dieser geht beim Erhitzen mit W. im Rohr in Monophenolglycerinäther über u. durch Einw. von Phenol bei Ggw. von $NaOC_2H_5$ in den s-Diphenolglycerinäther, $C_6H_5.O.CH_2.CH(OH).CH_2.O.C_6H_5$, der auch aus Epichlorhydrin u. sd. alkoh. Lsg. von Phenol u. Natriumäthylat gewonnen wird. Mit kalter alkal. Phenollösung bildet Epichlorhydrin bei 10—11stündigem Stehen den Phenylglycidäther.

Beschrieben sind: *Phenoläther des α-Chlorhydrins*, $C_6H_5.O.CH_2.CH(OH).CH_2Cl$, ist nicht rein erhalten, als Nebenprod. oder durch NaOH entstand *Phenolglycidäther*, $C_9H_{10}O_2$, Öl, K. 234°, K_{520}. 220°; *Monophenolglycerinäther*, $C_9H_{12}O_3$, weifse Krystalle; *s-Diphenolglycerinäther*, $C_{15}H_{16}O_3$, F. 80—81°; *p-Kresolglycidäther*, $C_{10}H_{12}O_2$, K_{200}. 210° unter geringer Zers.; *Di-p-kresolglycerinäther*, $C_{17}H_{20}O_3$, F. 88°; *α-Naphtolglycidäther*, $C_{13}H_{12}O_2$, Öl, K_{200}. 263° u. teilw. Zers.; *Brenzkatechindiglycidäther*, $C_{12}H_{14}O_4$,

F. 83—84°, ll. in A. u. Ä., wl. in h. W. (B. **24.** 2145—49. 13/7. [20/6.] Trondjem [Norwegen].) WAGNER.

R. Schmitt u. H. Hähle, IV. *Über Brenzkatechincarbonsäuren.* Beim Erhitzen von Resorcin u. Brenzkatechin mit Ammoncarbonat oder Kaliumdicarbonat entstehen bekanntlich die Monocarbonsäuren, beim Erhitzen der betr. Alkaliphenolate mit stark geprefster Kohlensäure auf hohe Temperatur die Dicarbonsäuren, u. eignet sich hierzu besonders Brenzkatechin. Das trockene *Natriumsalz* des *Brenzkatechins* (Z. über 220°, weifses Pulver, unl. in A., Ä., ll. in W., sehr empfindlich gegen Luft) absorbiert bei gewöhnlicher Temperatur und hohem Drucke sofort 2 Mol. Kohlensäure (Einw. von wasserfreier CO_2) unter Bildung von *o-phenylenkohlensaurem Natrium* (s. Gleichung I), welches sich beim längeren Erhitzen (120—140°, Autoklav), mit CO_2 (geprefst) in das *Natriumsalz* der *Brenzkatechinmonocarbonsäure* (s. II) umsetzt. Bei ca. 210° (8 Stdn.) entsteht hierbei *Brenzkatechindicarbonsäure* (s. III) $C_6H_2(CO_2H)_2^{1.4}(OH)_2^{2.3}$ (F. 290° unter CO_2-Abspaltung, gelbe Blättchen aus A., farbl. Nädelchen mit 1 Mol. Krystallw. aus W., unl. in k. W., wl. in h. W., Chlf., l. in A., Ä., Lsgg. mit tiefblauer Fluoreszenz, wss. Lsg. mit Fe_2Cl_6-Lsg. tiefblau, mit Bleizuckerlsg. gelb). Bei 140—210° bilden sich beide Säuren:

I. $C_6H_4(ONa)_2 + 2CO_2 = C_6H_4(OCOONa)_2$,
II. $C_6H_4(OCO_2Na)_2$ giebt bei 140° $= C_6H_3(OCO_2Na)(OH)(CO_2Na)$,
III. $C_6H_3(OCO_2Na)(OH)(CO_2Na)$ giebt bei 210° $= C_6H_2(CO_2Na)_2(OH)_2$.

Die Dicarbonsäure wurde von der Monocarbonsäure (F. 204°, gleichwie der F. der o-Dioxybenzoësäure von R. MILLER, A. **220.** 116, ll. in W.) mittels W. getrennt. — Derivate der Brenzkatechindicarbonsäure: 1. *Bariumsalz* (farbl. Prismen aus h. W., wl. in h. W.); 2. *Silbersalz* (weifser Nd.); 3. *Bleisalz* (gelber Nd. mittels Bleiacetat); 4. *Dimethylester*, $C_6H_2(OH)_2(CO_2CH_3)_2$ (F. 145°, farblose Nadeln, unl. in W., ll. in A., Ä.), aus dem Silbersalz; 5. *Diäthylester* (F. 89—90°, farbl., prismatische Tafeln, unl. in W., ll. in A., Ä.). — Die Struktur der Brenzkatechindicarbonsäure (o-Dioxyterephtalsäure) (s. o.) ergiebt sich daraus, dafs bei der Synthese der Phenolmonocarbonsäuren auf obigem Wege stets das eintretende Carboxyl in die o-Stellung zum Hydroxyl tritt. (Jpr. [2.] **44.** 1—5. 30/6. Dresden. Techn. Hochsch. Org.-chem. Lab. von Prof. R. SCHMITT.) WACHTER.

H. Hähle, V. *Über eine neue Darstellungsweise von Phenoldicarbonsäuren.* In Erweiterung der KOLBE'schen Salicylsäuresynthese führte OST (Jpr. [2.] **14.** 93; **15.** 301) durch Erhitzen eines Gemenges von basisch salicylsaurem Natrium und dem entspr. Kaliumsalz in einem Kohlensäurestrom auf 300—400° noch eine, bez. zwei Carboxylgruppen in den Benzolkern ein. Die von GRÄBE versuchte Überführung von Salicylsäuremethylester (Gaultheriaöl) in eine Oxyphtalsäure gelang nicht, geht jedoch nach Vf. von statten, wenn im Sinne der SCHMITT'schen Salicylsäuresynthese *Salicylsäuremethylesternatrium* (weifse Schuppen, fast gar nicht hygroskopisch), absolut trocken, mit überschüssiger Kohlensäure hohem Druck u. hoher Temperatur (150°, resp. 170°, 24 Stdn., Autoklav) ausgesetzt wird. Bei 150° entstanden folgende Produkte: a. in Ä. l.: 1. *Methylsalicylsäuremethylester*, $C_6H_4(OCH_3)(COOCH_3)$ (K. 244—250°, unl. in Kalilauge); 2. *Gaultheriaöl*, $C_6H_4(OH)(CO_2CH_3)$; b. in Ä. unl.: 1. der *saure Methylester* der *benachbarten Oxyisophtalsäure*, $C_6H_3(CO_2CH_3)^1(OH)^2(CO_2H)^3$ (F. 135°, sternförmig, gruppierte flache Nadeln, beim Pulverisieren stark elektrisch, schm. beim Erhitzen unter W., ll. in h. W., A., Ä., wl. in k. W., intensiv blaue Fluoreszenz der wss. Lsg., letztere mit Fe_2Cl_6, karminrot. Das *Natriumsalz*, $C_6H_3(CO_2CH_3)(OH)(CO_2Na) + aq.$ (ll. in W. mit blauer Fluoreszenz) krystallisiert in farblosen Nadeln. Die benachbarte Oxyisophtalsäure (F. 243°, farbl. Nadeln) läfst sich auf diesem Wege sehr leicht u. in beliebigen Mengen darstellen; 3. die *isomere* OST'sche *Oxyisophtalsäure* (F. 305°, Nadeln), giebt im Gegensatz zu der benachbarten Oxyisophtalsäure

ein ll. Bariumsalz (Trennungsmethode); 4. hin u. wieder Spuren von *Salicylsäure*. — Die Einw. von CO_2 auf Natriumsalicylsäuremethylester bei 170° u. darüber tritt unter den Produkten an Stelle des sauren Methylesters die *freie Dicarbonsäure* auf, deren Bildung auf eine Umsetzung des primär gebildeten Natriumsalzes vom Oxyisophtalsäuremonomethylester mit noch vorhandenem Gaultheriaölnatrium zurückzuführen ist:

$$C_6H_3(CO_2CH_3)(OH)(CO_2Na) + C_6H_4(CO_2CH_3)(ONa) = C_6H_3(CO_2Na)_2OH + C_6H_4(CO_2CH_3)(OCH_3).$$

Methylsalicylsäuremethylester findet sich infolge dieses Prozesses in vorwiegender Menge. — Dieselbe Oxyisophtalsäure (F. 243°), von welcher Vf. noch den *Phenylester*, $C_6H_3(OH)(CO_2C_6H_5)_2$ (F. 99°, farbl. Prismen aus A.), darstellte, erhält man in analoger Weise aus Salicylsäureäthylester und CO_2. — Einfacher gestaltet sich die Einw. von CO_2 auf die Natriumsalze der Ester der beiden übrigen Oxybenzoësäureester, und zwar liefern: A. Kohlendioxyd und Natrium-p-oxybenzoësäureäthylester (farblos, sehr hygroskopisch) bei 160—170° unter Druck den *Oxyisophtalsäuremonoäthylester*, $C_6H_3(CO_2C_2H_5)^1(CO_2H)^3(OH)^4$ (F. 194—195°, farbl., monokline Blättchen aus verd. A., unl. in k. W.), aus welchem dargest. wurden: 1. *Ammonsalz* (Prismen), 2. *Silbersalz* (farbl. Nadeln), 3. die *unsymmetrische Oxyisophtalsäure* (F. 305°), 4. der *o-Phenyl-p-äthyl-a-oxyisophtalsäureester*, $C_6H_3(CO_2C_2H_5)^1(CO_2C_6H_5)^3(OH)^4$ (F. 64—65°, farbl. Nadeln aus A.), erhalten nach der SEIFERT'schen Methode mittels Phenol und $POCl_3$, Ausbeute quantitativ. — Aus Natrium-p-oxybenzoësäuremethylester resultiert mit Hilfe der SCHMITT'schen Rk. in gleicher Weise die OST'sche Phenoldicarbonsäure. — B. Natrium-m-oxybenzoësäureäthylester nimmt nach derselben Methode bei ca. 170° ebenfalls 1 Mol. CO_2 auf u. liefert den *sauren Äthylester* der *Oxyterephtalsäure*, aus welchem durch Verseifen die freie Dicarbonsäure gewonnen wurde. Die Oxyterephtalsäure kann in Chlorterephtalsäure u. diese durch Reduktion in Terephtalsäure übergeführt werden. (Ausgiebigste Methode zur Darst. der Terephtalsäure.) (Jpr. [2.] **44**. 5—14. 30/6. Dresden. Techn. Hochschule. Org.-chem. Lab. v. Prof. R. SCHMITT.) WACHTER.

H. E. Newman, *Über einige Derivate des Äthylenphenyldiamins und Homologe desselben*. Die Basen wurden aus Bromäthylphtalimid (GABRIEL **89**. I. 783) dargestellt, das Äthylphenyldiamin ist schon **89**. II. 684 beschrieben. — *Äthylenphenylsulfocarbamid*, $C_9H_{10}N_2S$, Blätter, F. 155°, ll. in A., Bzl., wl. in CS_2 u. Ä., unl. in Lg. u. k. Salzs.; *Äthylenphenylcarbamid*, $C_9H_{10}N_2O$, Blätter aus sd. W., F. 160—161°, ll. in Bzl. u. A., wl. in Ä. u. CS_2, unl. in k. W. u. Lg.; *Äthylenphenyldiamindibenzoat*, $C_{22}H_{20}N_2O_2$, Prismen aus A., F. 143,5°, l. in A., Bzl., Ä., unlöslich in W. u. Lg., *Äthylenphenyldiamindiacetat*, $C_{12}H_{16}N_2O_2$, rhomb. Krystalle aus h. Bzl., F. 116°, sll. in W. u. A., weniger in Ä. u. Toluol, unl. in Lg.; *Äthylen-o-tolyldiamin*, $C_9H_{14}N_2$, Öl, K. 267°, ll. in A. u. W., F. des Chlorhydrates 168—173°, Pikrat, $C_{21}H_{20}N_8O_{14}$, grüne Nadeln, F. 148°; Dibenzoat, $C_9H_{12}N_2(C_7H_5O_2)_2$, Nadeln aus 60%igem A., F. 164,5°; *o-Toluidoäthylphtalimid*, $C_{17}H_{16}N_2O_2$, Nadeln aus sd. A., F. 153°, sll. in Ä., CS_2, wl. in k. A. u. Lg., unl. in W.; *p-Toluidoäthylphtalimid*, $C_{17}H_{16}N_2O_2$, hellgelb, F. 96°, sll. in Bzl., CS_2, Eg., wl. in Ä., k. A., unl. in W. u. Lg., als Nebenprodukt entsteht die *Diphtalylverb. des Diäthylen-p-tolyltriamins*, $C_{27}H_{23}N_3O_4$, F. 200°, ll. in Eg., wl. in Ä., CS_2, unl. in W. u. Lg.; *Äthylen-p-tolyldiamin*, $C_9H_{14}N_2$, Öl, Chlorhydrat, $C_9H_{14}N_2.2HCl$, Nadeln aus h. A., F. 218°; Dibenzoat, $C_9H_{12}N_2(C_7H_5O)_2$, Nadeln aus A., F. 161°, ll. in A., Eg., wl. in Bzl., kl. in W., CS_2, Lg.; Diacetat, $C_9H_{11}N_2(C_2H_3O)_2$, Würfel aus h. Bzl., F. 107°, sll. in W., A., Eg., unl. in Lg. und CS_2; *Äthylen-m-xylyldiamin*, $C_{10}H_{16}N_2$, Öl, K. 273—275°, Chlorhydrat, F. 173°, Pikrat, F. 141°, rotgelbe Nadeln, sll. in A., $C_{10}H_{17}N_2Cl_6Pt$, ll. in W., kl. in A.; *m-Xylidoäthylphtalimid*, $C_{18}H_{18}N_2O_2$, Nadeln aus sd. A., F. 123°, sll. in Bzl., Eg., CS_2, wl. in k. A. u. Ä.; ψ-Cumidoäthylphtalimid, $C_{19}H_{20}N_2O_2$, orange Nadeln aus h. A.,

F. 146°; α-Naphtylamidoäthylphtalimid, $C_{20}H_{18}N_2O_2$, gelb, F. 158°, ll. in Bzl. u. Eg., wl. in Ä., Pikrat des *Äthylen-α-naphtyldiamins*, $C_{18}H_{17}N_5O_7$, rote Nadeln, F. 211°; *β-Naphtylamidoäthylphtalimid*, $C_{20}H_{16}N_2O_7$, Nadeln aus h. A., F. 141°, ll. in Bzl., Eg., CS_2, die Verb. konnte durch HCl nicht gespalten werden; *Methylanilidoäthylphtalimid*, $C_{17}H_{16}N_2O_2$, grünlich-gelbe, viereckige Tafeln aus sd. A., F, 104—105°, sll. in Bzl., CS_2, h. A., weniger in Ä. u. k. A., *Äthylenmethylphenyldiamin*, $C_2H_4(NH_2).N(C_6H_5)CH_3$, Öl, K. 254—255°, ll. in W. u. A., Pikrat, F. 173°, ll. in A., wl. in W. (B. **24**. 2191—2200. 13/7. [27/6.] Berlin. I. Univ.-Lab.) Wagner.

Charles Lauth, *Oxydation der Azokörper*. Unterwirft man die Azoverbb. in der Kälte der Einw. von verschiedenen Oxydationsmitteln, so spaltet sich die Azogruppe u. giebt einerseits eine Diazoverb., andererseits Verbb. aus der Chinonreihe. Alkal. und saure Oxydationsmittel geben dasselbe Resultat, da die ersteren aber die Zers. der Diazoverbb. erleichtern, so mufs man sie vermeiden. Vf. benutzte bei seinen Verss. Bleisuperoxyd bei Ggw. von Säuren, namentlich Schwefelsäure. Bei Einw. dieses Oxydationsmittels auf Azobenzolnaphtol entsteht z. B. Diazobenzolsulfat und Naphtochinon:

$$C_6H_5.N_2.C_{10}H_6OH + 3SO_4H_2 + 2PbO_2 =$$
$$C_6H_5N_2SO_4H + C_{10}H_6O_2 + 2SO_4Pb + 3H_2O.$$

Vf. hat diese Rk. auf eine grofse Anzahl von Azoverbb. angewandt. Dieselbe bietet ein Mittel, um die Azoverbb. durch ihre Umwandlung in Diazoverbb. und in Farbstoffe zu charakterisieren, u. giebt einen Weg zur schnellen Darst. der Chinone in reinem Zustande. (Cr. **112**. 1512—14. [29/6.*].) Sachsse.

Sydney Young, *Dibenzylketon*. Erhitzt man nach der Vorschrift von Popow behufs Darst. von Dibenzylketon Calciumphenylacetat im Verbrennungsofen, so erhält man, auch wenn man die Temperatur möglichst niedrig hält, nur Ausbeuten bis zu 27% der theoretischen. Die Zers. des Calciumsalzes beginnt bei 360° und ist bei 445° dem K. von Schwefel am vollständigsten. Davon ausgehend hat der Vf. 76,6% der theoretischen Ausbeute an Dibenzylketon erhalten, als er das Calciumphenylacetat im Schwefeldampfe erhitzte. F. des reinen Dibenzylketons ist 33,0°, K_{760}. 330,55°. (LChS. [18/6.*]; ChN. **64**. 20.) Bodländer.

Sydney Young, *Die Dampfdrucke des Dibenzylketons*. Dibenzylketon hat K. 330,55 und diese Temperatur des Dampfes bleibt genügend konstant, wiewohl der Körper bei langer Erhitzung eine geringe Zers. erleidet. Die DD. des Dibenzylketons wurden bei 230°, 280° u. 330° gemessen u. daraus die Konstanten der Biot'schen DD.-Formel $p = a \pm ht$ bestimmt. Die DD. wurden von 230—280° in Abständen von je 10° u. von 280—330° in Abständen von je 1° aus dieser Formel bererechnet. (LChS. [18/6.*]; ChN. **64**. 20—21.) Bodländer.

Rudolf Knietsch, *Zur Geschichte und Chemie der Synthese von Indigosulfosäuren (Indigocarmin)*. Die von Heymann **91**. II. 61 beschriebene Synthese von Indigocarmin aus Phenylglykokoll und rauchender Schwefelsäure hat die Badische Anilin- und Sodafabrik bereits am 24. Juli 1890 notariell deponiert. Der Vorgang ist nach dem Vf. kein anderer als bei der Heumann'schen Synthese. Es entsteht zunächst eine Indigoleukoverb. die sulfuriert wird und nach dem Verd. durch Oxydation durch Luftsauerstoff in Indigcarmin übergeht. (B. **24**. 2086—89. 13/7. [6/6.] Ludwigshafen. Lab. d. Bad. Anilin- u. Sodafabrik.) Wagner.

A. Haller, *Einwirkung der Natriumalkoholate auf Campher*. Die Arbeit enthält ausführlichere Mitteilung über Resultate, die bereits früher (**91**. II. 197) nach anderer Quelle kurz berichtet wurden. Bei Einw. von Natriumäthylat auf Campher erhält man Borneol, und zwar Rechtsborneol, mit, je nach der Darst., geringen oder etwas gröfseren Mengen von Linksborneol. Bei Einw. von Na-Propylat, Isobutylat

oder Amylat auf Campher erhält man auch Borneol, aber die Menge dieses Körpers nimmt ab, je mehr das Molekulargewicht des angewandten Alkohols steigt, während umgekehrt damit die Menge sekundärer Reaktionsprodd. zunimmt. Letztere haben eine Zus., welche zwischen der von alkylierten Camphern und Borneolen liegt, indes war es in diesen Fällen nicht möglich, bestimmte Prodd. zu isolieren. Dagegen entsteht bei Einw. von Natriumbenzylat auf Campher, in Benzylalkohol gelöst, der Benzylcampher in schönen, weifsen, bei 51—52° schm. Krystallen, auf welche weder alkoh. Kali, noch Essigsäure oder Salzsäure von Einw. sind. Die Zus. des Benzylcamphers ist $C_{10}H_{15}O.C_7H_7$, seine Bildungsgleichung:

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CO\end{matrix} + C_6H_5.CH_2ONa + C_6H_5.CH_2OH = C_8H_{14}<\begin{matrix}CH.CH_2.C_6H_5\\ |\\ CO\end{matrix} + C_6H_5.CO_2Na + H_2.$$

Das Natriumbenzoat findet sich in den zur Reinigung des Prod. dienenden W., der Wasserstoff tritt offenbar mit einem Teile des Benzylcamphers zusammen und giebt sekundäre Prodd. Denselben Rechtsbenzylcampher erhält man auch durch Einw. von Benzylchlorid auf Natriumcampher oder durch Reduktion des Benzalcamphers (s. das folgende Ref.) mit Natriumamalgam:

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}C{=}CH.C_6H_5\\ |\\ CO\end{matrix} + H_2 = C_8H_{14}<\begin{matrix}CH.CH_2.C_6H_5\\ |\\ CO\end{matrix}.$$

Der Benzylcampher verb. sich mit Hydroxylamin zu dem *Benzylcampheroxim*, Prismen, welche bei 127—128° schm.

Den entsprechenden *Linksbenzylcampher* erhält man durch Einwirkung von Na-Benzylat auf Linkscampher oder durch Reduktion des Linksbenzalcamphers mit Na-Amalgam. Derselbe gleicht der Rechtsverb. u. schm. auch bei 50—52°.

Die *Rechts-* und *Linksbenzylborneole*, $C_8H_{14}<\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CHO.C_7H_7\end{matrix}$ entstehen gleichzeitig mit den Benzylcamphern, wenn man jodierte Rechts- oder Linkscampher mit Benzylchlorid behandelt. Es sind ölige Flüssigkeiten mit bittermandelölartigem Geruche, die unter 80 mm Druck bei 215—216° destillieren. (Cr. **112**. 1490—94. [29/6.*].) SACHSSE.

A. Haller, *Verbindungen des Camphers mit den Aldehyden.* Um das Benzaldehyd auf den Campher einwirken zu lassen, wendet man am besten Natriumcampher an. Die Rk. verläuft dann unter Wärmeentwickelung nach:

$$C_8H_{14}<\begin{matrix}CHNa\\ |\\ CO\end{matrix} + C_6H_5.CHO = NaHO + C_8H_{14}<\begin{matrix}C{=}CH.C_6H_5\\ |\\ CO\end{matrix}.$$

Der Benzalcampher ist indes nicht das einzige Prod. der Reaktion, sondern wird immer von einem Öle begleitet, welches Borneolbenzoat ist. Die Bildung dieser Nebenprodukte ist bedingt durch die Verunreinigung des Natriumcamphers mit Natriumborneol. Das Benzaldehyd ist nicht das einzige Aldehyd, das sich unter den erwähnten Umständen mit Campher verbinden kann, Cumin-, Zimmtaldehyd u. a. wirken in derselben Weise (vgl. **91**. II. 197), u. alle geben durch Reduktion mit Na-Amalgam die entsprechenden alkylierten Campher.

Vf. beschreibt nun die einzelnen von ihm erhaltenen Verbb., bezüglich deren Formeln ebenfalls auf **91**. II. 197 verwiesen sei. *Rechtsbenzalcampher* bildet glänzende Krystalle, welche bei 95—96° schm. und von Na-Amalgam in Benzylcampher verwandelt wurden (s. d. vorst. Ref.). Der *Linksbenzalcampher* wird gewonnen, wenn man von dem Linkscampher ausgeht. Er gleicht dem rechtsdrehenden Isomeren in jeder Beziehung, abgesehen von der Drehung. Durch Mischung beider Verbb. in gleichen Teilen erhält man den *inaktiven Benzalcampher*, dessen Krystalle indes bei

78°, statt bei 95—96°, schm. Mit Na-Amalgam reduziert, erhält man einen *inaktiven Benzylcampher* in Gestalt eines nicht krystallisierbaren Öles, das unter 27 mm Druck bei 199° sd. *Cuminalcampher* bildet Krystalle, welche bei 62° schm. Der daraus durch Reduktion entstehende *Cuminylcampher*, $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH.CH_2.C_6H_4.C_3H_7}{CO}$, ist eine gelbliche, ölige Fl., welche nicht krystallisiert u. unter 28 mm bei 225—230° sd. Der *Cinnamalcampher* ist ein gelbliches, klebriges, nicht krystallisierendes Öl, K. 280—290° unter 50 mm. Der *Methylsalicylalcampher* bildet schöne, bei 92—94° schm. Krystalle. Mit Na-Amalgam entsteht daraus der *Methylsaligenylcampher*, $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH.CH_2.C_6H_4.OCH_3}{CO}$, in weifsen, rhomboidalen Blättern, welche bei 49° schm. Der *Äthylsalicylalcampher* bildet dem vorigen ganz ähnliche Krystalle, die bei 65° schm., aber schwieriger krystallisieren. Durch Na-Amalgam entsteht daraus der *Äthylsaligenylcampher*, $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH.CH_2.C_6H_4.OC_2H_5}{CO}$, in ebenfalls bei 65° schm. weifsen Krystallen. Versuche zur Darst. des Salicylalcamphers waren erfolglos. (Cr. **113**. 22—26. [6/7.*].)
Sachsse.

A. Haller, *Alkylierte Cyancampher.* Nach früheren Mitteilungen des Vfs. (**86**. 674) kann sich der Cyancampher mit K oder Na verbinden, wenn man ihn mit kaustischen Alkalien behandelt. Diese Metallderivate setzen sich leicht mit Alkyljodiden oder Säurechloriden um, wobei man Alkylderivate von der Formel $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{CRCN}{CO}$ erhält. Man bringt in einem Ballon mit Rückflufskühler Cyancampher mit dem Alkoholjodid in ungefähr äquimolekularen Verhältnissen zum Sd. u. läfst dann die nötige Menge Kali (1 Mol. auf 1 Mol. Cyancampher) in W. gelöst einfliefsen. Darauf wird das Erhitzen einige Stunden fortgesetzt u. endlich das unverändert gebliebene Jodid verjagt. Die Fl. scheidet sich in zwei Schichten, man entfernt die wss. Schicht, schüttelt das Öl mit Kali, um unveränderten Cyancampher zu lösen, und l. endlich in Ä., nach dessen Verdunstung die gesuchte Verb. zurückbleibt, die im Vakuum rektifiziert wird. *Cyanmethylcampher*, $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C.CH_3.CN}{CO}$, farbloses Öl, K. 170—180° unter 36 mm Druck, selbst bei —20° nicht fest. $[\alpha]_D = +107,69°$ für eine Toluollösung mit $^1/_2$ Mol. in 1 l, *Cyanäthylcampher*, farbloses Öl, K. 163—165° unter 21 mm, $[\alpha]_D = +120,71°$ unter denselben Verhältnissen wie oben. *Cyanpropylcampher*, aus normalem Propyljodid dargestellt, dest. bei 140—150° unter 20 mm und kann in schönen, weifsen Nadeln krystallisiert erhalten werden, die bei 46° schm., $[\alpha]_D = +126,16°$.

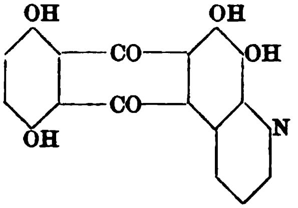
Cyanbenzylcampher, $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C.C_7H_7.CN}{CO}$, aus Benzylchlorid dargestellt, weifse Krystalle, die bei 58—59° schm., $[\alpha]_D = +93,62°$. *Cyan-o-nitrobenzylcampher*, $C_8H_{14}<\genfrac{}{}{0pt}{}{C.C_7H_6NO_2.CN}{CO}$, aus o-Nitrobenzylchlorid dargestellt, die Ausbeute ist sehr gering, feine weifse Nadeln, welche bei 104—105° schm. $[\alpha]_D = +68,37°$. Auf die Haut gerieben, bewirkt die Verbindung Jucken, wie das o-Nitrobenzylchlorid, indes in geringerem Grade.

Das Natrium des Cyancamphernatriums kann auch durch Säureradikale ersetzt werden, nur mufs hier begreiflich ein anderes Verfahren eingeschlagen werden. Man bereitet in der Kälte Cyancamphernatrium, verd. mit A. und fügt dem Gemenge in kleineren Portionen die theoretische Menge des Säurechlorids hinzu, die man mit dem 2—3-fachen Volum von wasserfreiem Ä. verdünnt hat. Während der ganzen Operation mufs man sorgfältig jede Temperaturerhöhung vermeiden. *Cyanbenzoyl-*

campher, $C_8H_{14}<{C.CO.C_6H_3.CN \atop CO}$, krystallisiert in Täfelchen, welche bei 105° schm. Mit konz. Kali zers. sich die Verb. in Cyancampherkalium u. K-Benzoat. *Cyan-o-toluylcampher*, $C_8H_{14}<{C.CO.C_6H_4.CH_3.CN \atop CO}$, bildet harte, voluminöse Krystalle, welche der Einw. von Kali besser widerstehen, als die vorige Verb., zuletzt sich aber auch l. (Cr. **113**. 55—59. [13/7.*].) Sachsse.

Hermann Decker, *Über einige Ammoniumverbindungen* (II; I — **91**. I. 753). Als Rk. auf bei Einw. von Jodmethyl auf Basen gebildete Jodmethylate empfiehlt Vf. den allen l. Salzen quaternärer Ammoniumverbb. zukommenden bitteren Geschmack. Vf. erörtert dann den Einfluſs der Substituenten im Chinolinkern auf die Bildung von Jodmethylaten, o-Stellung der Nitrogruppe scheint die Bildung ganz zu verhindern. Zur Bildung der Jodmethylate genügt meist 3—4stünd. Erwärmen auf 100°, die Trennung von isomeren Jodmethylaten ist oft leichter als die der Basen. (B. **24**. 1984—87. 13/7. [16/6.] Graz.) Wagner.

R. E. Schmidt u. **L. Gattermann**, *Über Oxyderivate des Alizarinblaus*. Bei Gelegenheit der Beschreibung neuer Farbstoffe aus Anthrachinon und dessen Oxyderivate durch Einwirkung hochprozentiger rauchender Schwefelsäure bemerkten Vff. (**91**. I. 237. 246), daſs man aus einem Nitro- und Amidoderiv. des Tetraoxyanthrachinons (Alizarinbordeaux) ein Anthrachinolinderiv. erhalten kann, genau wie aus den entsprechenden Alizarinderivaten das Alizarinblau. Dieses *Dioxyalizarinblau*, $C_{17}H_7NO_4(OH)_2$:



(blaue Nadeln mit Kupferglanz aus Nitrobenzol, zwei scharfe Absorptionsstreifen der grünlichblauen Lsg. in konz. H_2SO_4 im Rot und Orange, Dampf prächtig veilchenblau), kann nicht wie das Alizarinbordeaux aus dem Alizarin durch Behandeln (30—40°, mehrere Tage) des Alizarinblaus mit 20 Tln. rauchender Schwefelsäure (80°/₀ Anhydridgehalt gewonnen werden, indem hierbei ein *Trioxyalizarinblau*, $C_{17}H_6NO_4(OH)_3$ (dunkelblaue Nadeln durch Sublimation, l. in Nitrobenzol, Schwefelsäure), entsteht. Das Spektrum der Lsg. in H_2SO_4 ist vom gleichen Typus, wie das bei obigem Dioxyderiv., nur sind die Streifen um ihre Breite nach dem violetten Ende hin verschoben. — Vff. studierten die Beziehungen dieser Körper zu den von der „Badischen Anilin- u. Sodafabrik (DP. Nr. 46 654 u. 47 252) beschriebenen: a. *Alizarinblaugrün*, erhalten durch Behandeln von 1 Tl. Alizarinblau mit 10 Tln. rauchender Schwefelsäure (70°/₀ SO_3) u. Erwärmen (50—60°) des Zwischenproduktes, resp. der Schmelze mit Schwefelsäure (66° Bé.). — Dasselbe, mittels der Natriumdisulfitverb. chemisch rein gewonnen, ist nach Vff. *Monooxyalizarinblaumonosulfosäure*, $C_{17}H_7NO_4(OH)(SO_3H)$, welche Verb. beim Erhitzen (140—145°) mit 10 Tln. Schwefelsäure (60° Bé.) die Sulfogruppe abspaltet u. das schwefelsaure Salz des Monooxyalizarinblaus liefert. Das *Monooxyalizarinblau*, $C_{17}H_8NO_4.OH$ (kupferglänzende Blättchen aus Nitrobenzol, in konz. H_2SO_4 violett l.), giebt ähnlich wie Alizarinblau ein in überschüss. Alkali unl. Kali- oder Natronsalz und wird aus dem schwefels. Salz mittels Natriumacetat gewonnen. b. *Alizaringrün*, erhalten aus dem Alizarinblaugrün durch Erhitzen (120—130°, einige Stdn.) desselben mit der zehnfachen Menge Schwefelsäuremonohydrat, wurde von Vff. mittels der Ammoniumdisulfitverb. gereinigt (Aussalzen mit KCl, Zersetzen mit HCl), erwies sich als *Monooxyalizarinblaumonosulfosäure*, $C_{12}H_7NO_4(OH)(SO_3H)$ (grauviolette, seideglänzende Nädelchen), u. ist sonach mit Alizarinblaugrün isomer. Bei der Bildung des Alizarin-

grüns wird aus dem Alizarinblaugrün intermediär die Sulfogruppe abgespalten, deren Wiedereintritt an einer anderen Stelle erfolgt. Es ist dieses der erste beobachtete Fall einer Umlagerung in der Anthracenreihe, u. läſst sich letztere durch Lösen von Schmelzproben in konz. H_2SO_4 durch den Farbenübergang von Violettrot in Violettblau u. schlieſslich in Rot genau verfolgen. c. *Alizarinindigblau*, erhalten durch Erhitzen (200—210°) von 1 Tl. Alizaringrün mit 20 Tln. Schwefelsäure (66° Bé.), resp. durch Steigerung der Temperatur auf 200—210° bei der Darst. des Alizaringrüns. Der wesentliche Bestandteil des im Handel erhältlichen Alizarinindigblaus ist nach Vff. *Trioxyalizarinblau*, $C_{17}H_6NO_4(OH)_3$ (l. in Nitrobenzol, isomer mit obigem Trioxyblau), welches durch fünfstündiges Erhitzen (200—210°) von Alizarinblaugrün mit Schwefelsäure (66° Bé.) dargestellt wurde. Das Reaktionsprod. zwischen Alizaringrün und Schwefelsäure bei 200—210° erwies sich als eine Sulfosäure (unl. in Nitrobenzol), aus welcher Vff. mittels Salzsäure Dioxyalizarinblau (l. in Nitrobenzol) ausschieden. (Jpr. [2.] **44.** 103—9. 30/6. [Juni.] Elberfeld u. Heidelberg.) Wachter.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Adolf Mayer, *Studien über Milchsäuregärung.* Vf. betont die Rolle, welche die Milchsäuregärung in der Industrie u. den Gewerben spielt, u. das wissenschaftliche Interesse, welches dieselbe beansprucht. Bis jetzt weiſs man von den eigentlichen Vorgängen der Milchsäuregärung nur sehr wenig; mögen die verschiedenen Spezies von Mikroorganismen, welche daran beteiligt sind, auch hinsichtlich der Produktion von unnennbar kleinen Mengen von Giftstoffen oder Geschmacksstoffen u. auch hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Temperatur u. andere äuſsere Umstände groſse Verschiedenheiten darbieten, die chem. Umsetzung des Gärungssubstrates im groſsen u. ganzen folgt nur wenigen allgemeinen Regeln, die mehr von der chemischen Natur des Substrates selber u. von dem Zutritte oder der Abwesenheit von O abhängig ist, als von dem morphologischen Charakter des die Umsetzung bewirkenden Fermentes. Zunächst suchte Vf. zu ergründen, welche Rolle der freie Sauerstoff bei der Milchsäuregärung spielt. Kuhmilch oder mit den nötigen Nährstoffen versehene verdünnte (höchstens 5%ige) Lsgg. von Milchzucker wurden mit Malzauszug geimpft, welcher 24 Stdn. lang einer Temperatur von 50° C. ausgesetzt gewesen war. Diese Temperatur wirkt günstig auf die Reinheit der Kultur, indem andere niedere Organismen bei derselben mehr leiden, als die Form, um welche es gerade in diesem Falle zu thun ist. Die gebildete Säure wurde titriert u. auf Milchsäure berechnet. Der Abschluſs der Luft wurde durch Hg bewirkt. Die bei diesen Verss. erlangten Resultate faſst Vf. folgendermaſsen zusammen. Milchsäuregärung wird sehr begünstigt, wenn Gelegenheit gegeben ist zur Neutralisierung des sauren Gärungsproduktes; sie ist zwar möglich bei Ausschluſs der Luft, aber freier Sauerstoff hat einen sehr bedeutend begünstigenden Einfluſs auf die Gärung. Die Menge des dabei beteiligten Sauerstoffes ist immerhin zu gering, um in der Gleichung dieser Gärung eine Rolle zu spielen. — Ferner konstatierte Vf., daſs es echte Milchsäuregärungen giebt, welche ohne erhebliche CO_2-Ausscheidungen verlaufen. Die beste Temperatur für diese Art von Gärung liegt zwischen 30 u. 40°; die Milchsäurebakterien besitzen aber eine solche Widerstandsfähigkeit, daſs 50° C. u. selbst ein kurzes Erhitzen auf 60° dieselben nicht unwirksam macht. Calciumcarbonat scheint unter den angewandten Basen ($MgCO_3$ u. $ZnCO_3$) am günstigsten zu sein, Magnesiumcarbonat das Zinksalz zu übertreffen. — Um eine Gleichung der Milchsäuregärung aufzustellen, hat Vf. die einzelnen Gärprodd. bestimmt. A. oder andere flüchtige neutrale Verbb. fanden sich nicht vor; 100 g Milchzucker lieferten 83,9% Milchsäure u. 3,7% Essigsäure; neben Essigsäure trat auch Ameisensäure auf. Eine bestimmte Gleichung stellt Vf.

noch nicht auf. (ZSp. 14. 183—85. 191. 199—200. Juni—Juli. [Mai.] Wageningen. Vers.-Stat.) PROSKAUER.

J. B. Rottenstein u. **Emil Bourcart**, *Die Antiseptica. Vergleichende Studie über ihre verschiedene Einwirkung auf Bakterien.* Vff. berichten in der vorliegenden Brochure über Untersuchungen von Antisepticis, welche sie aus äufseren Gründen zu unterbrechen gezwungen waren. Sie teilen die Stoffe ein 1. in desinfizierende, 2. antiseptische, aber nicht bakterientötende u. 3. in bakterientötende. 1. Unter Desinfizienzien verstehen sie solche, welche die schädlichen Stoffwechselprodd. der Bakterien zu vernichten vermögen. Hierzu gehören die Oxydationsmittel, welche O in statu nascendi abgeben, also H_2O_2, Ozon, Kaliumpermanganat, die Hypochlorite u. das $KClO_3$. Vff. besprechen die chemische Wirk. derselben. 2. Die Antiseptica, aber nicht bakterientötenden Stoffe. Diese haben also keine Wirk. auf Bakterien selbst, machen aber den Nährboden derselben zur Weiterentwickelung unbrauchbar. Aufser der Kälte u. Wasserentziehung kann man das Wachstum durch Hinzufügen adstringierender Substanzen verhindern. Es gehören hierzu Gase, wie CO_2, SO_2, NH_3, aufserdem Salze, NaCl, $NaNO_3$ u. KNO_3, Alaun, Borax, Eisenchlorid, ferner Säuren, darunter Borsäure. Andere Verbb. sind nur in starker Verd. antiseptisch: $AgNO_3$, $ZnSO_4$, $ZnCl_2$, CrO_3, HCl, HNO_3, H_2SO_4 etc. Zu den Antisepticis gehören die Konservierungsmittel. 3. Substanzen, welche die Bakterien selbst vernichten, giebt es viele; ihre Wirk. ist von der Konzentration u. Dauer der Einw. abhängig. Es ist schwierig, die bakterientötenden organischen u. anorganischen Stoffe zu klassifizieren. Vff. versuchen, eine solche Klassifikation, die auf der chem. Konstitution der Verbb. beruht, zu geben. (Paris 1891. 1—32. [8/3.].) PROSKAUER.

H. Will, *Zwei Hefearten, welche abnorme Veränderungen im Bier veranlassen.* Die eine Hefeart fand sich in einem Biere, welches einen eigentümlich süfslichen, nachträglich aber kratzenden bitteren Geschmack besafs. Der Hefeabsatz des Bieres bestand aufser den gewöhnlich in Jungbieren vorhandenen „Glutinkörperchen" und sonstigen Eiweifsausscheidungen aus mehr oder weniger ovoidischen Zellen von verschiedener Gröfse. Das von grofsen Vakuolen durchsetzte Plasma enthielt gröfsere oder kleinere Öltröpfchen. Zwischen diesen Zellen befanden sich in geringer Menge kleinere von ziemlich gleicher Gröfse, welche sich durch ein stärkeres Lichtbrechungsvermögen ihres gleichmäfsigen Inhaltes vor den übrigen Zellen auszeichneten. Die stärker lichtbrechenden kleinen Zellen gehörten „wilden" Arten an. Letztere wurden isoliert und ihre Sporenbildung beobachtet. Die unregelmäfsige, gefranzte Form, sowie die wenig scharfe Begrenzung der Hefekolonien lassen diese bei einer Mischung mit Kulturunterhefe schon mit der Lupe erkennen, bei Ggw. von anderen wilden Hefearten jedoch, welche häufig die gleichen Wachstumsverhältnisse in den Kolonien zeigen, ist die Unterscheidung unmöglich. Es kommen jedoch auch hier zuweilen kompakte Kolonien mit regelmäfsigen Rändern, wie bei den Kulturhefen, zur Entwickelung. Die isolierte Hefe verhielt sich in ihrer Sporenbildung völlig verschieden von Sacch. Pastorianus I. In sterilisierter Würze wurden die Hefenzellen schon durch $^1/_2$ stündiges Erhitzen auf 70° abgetötet; sporenhaltige Hefe vertrug $^1/_2$ stünd. Erhitzen auf 75°, sogar 80°. Auch gegen Borsäure zeigte sich die Hefeart widerstandsfähiger, als verschiedene Kulturunterhefen. Hautbildung auf der Oberfläche der Nährflüssigkeit nach beendigter Hauptgärung kommt auch bei ihr leicht zustande und konnte auch hier durch wiederholte Verss. konstatiert werden, dafs die Zeit, innerhalb welcher die ersten Anfänge der Kahmhaut sichtbar werden, bei verschiedenen Temperaturen verschieden ist. Sehr schön kamen die Kahmhäute mit der Hefe auf Hefezuckerwasser zur Ausbildung. Entnimmt man, kurze Zeit bevor die Hautanfänge makroskopisch sichtbar werden sollen, der Oberfläche der Nährflüssigkeit Proben, so findet man in braune häutige Ausscheidungen (Kräusen) eingebettet teils

isolierte, teils zu Sprofsverbänden vereinigte Zellen von derselben Gröfse u. von mehr oder weniger ellipsoidischer Form, wie sie bei Gärungen in gröfseren Würzequantitäten regelmäfsig die Bodensatzhefe (Fig. 20) zusammensetzen. Der Inhalt derselben ist stark granuliert und von Öltröpfchen durchsetzt (Fig. 21), aus diesen sprossen

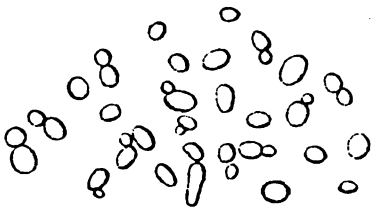


Fig. 20.

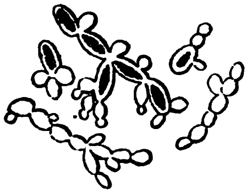


Fig. 21.

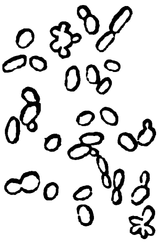


Fig. 22.

in reichlicher Menge kleine Zellen. Fig. 22 zeigt die bei der Haut- und Ringbildung sehr häufige und besonders charakteristische Sprossung, Fig. 23 die wurstförmigen Zellen, welche bei niederen Temperaturen (4—15°) sich bilden, während bei

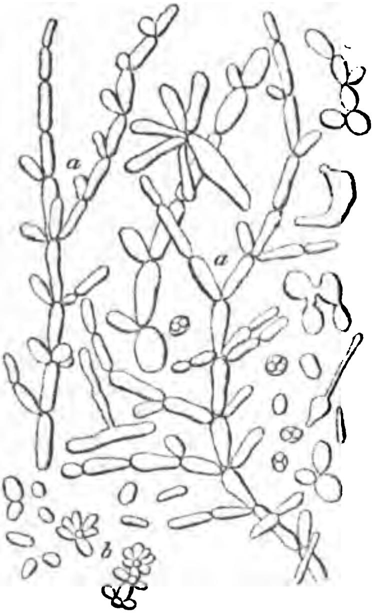


Fig. 24.

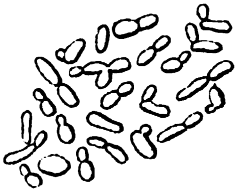


Fig. 23.

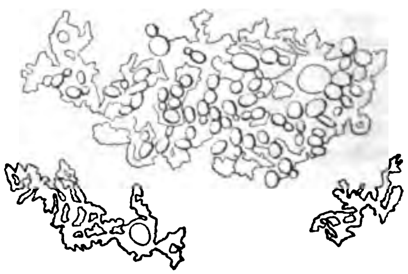


Fig. 25.

höheren Temperaturen (von 22° aufwärts) die ovoidischen Formen sowohl in den Häuten, wie in dem Hefering, längs des Flüssigkeitsrandes vorherrschend sind. Bei einer acht Monate alten Kahmhautkultur fiel eine ungemein starke Entfärbung der Würze auf; die Haut (Fig. 24) besteht aus einem dichten Netz sehr

weit verzweigter Sproſsverbände, welche mitunter sehr langgestreckte Zellen (Fig. 24a) besitzen. Die zwischen den Zellen der Kahmhaut befindliche schleimige M. (Fig. 25) ist farblos und bildet ein fein granuliertes, vielfach feinmaschiges Netz.

Die Gärungen, welche mit der Hefeart angestellt wurden, waren typische Untergärungen; sie kann nicht nur durch die unangenehme Geschmacksveränderung im Biere, selbst bei Ggw. von nur geringen Mengen, sondern auch durch Hefetrübung, welche dieselbe veranlaſst, im Betriebe recht lästig werden.

Die zweite Hefeart wurde aus einem sehr stark hefetrüben Biere gewonnen und einer Unters. bezüglich Sporenbildung unterzogen. Das Aussehen der in 10%iger Würzegelatine zur Entwickelung kommenden Hefekolonien ist ein sehr verschiedenes. Die Mehrzahl derselben erscheint makroskopisch als ein scharf begrenzter rundlicher Zellhaufen, bei anderen ist die Umgrenzung verschwommen. Mkr. besteht der Unterschied zwischen beiden darin, daſs bei letzteren Kolonien von einem mehr oder weniger kompakten Kern nach allen Richtungen Sproſsverbände mit langgestreckten Zellen sich abzweigen. Die scharf begrenzten Kolonien bestehen aus gleichmäſsig neben einander gelagerten spitz-eiförmigen Zellen; man könnte sie auch kreisel- oder spindelförmig nennen. Die Sporen zeigen alle Merkmale wilder Hefearten. Sporenhaltige Hefe kann sich, ebensowenig wie die rein vegetative Zelle, bei mehr als 70° vermehren und Gärung verursachen. Das Bier, welches regelmäſsig einen sehr hohen Vergärungsgrad bei dieser Hefeart hatte, zeigte weder Bruch noch Glanz und war immer durch suspendierte Hefe lehmig getrübt. Filtriert war dasselbe von fuchsigem Aussehen. Letzteres würde, sobald es bei Bieren auftritt, wohl mit Recht auf vorliegende Hefe oder verwandte Arten zurückzuführen sein. Der Geschmack des Bieres war anfangs süſslich metartig u. unangenehm aromatisch, der Nachgeschmack bitterherb und adstringierend. Entsprechend ihrer trägen Vermehrung und geringen Gärungsenergie wird diese zweite Hefeart im Gegensatz zu der ersten Art von der Kulturhefe leichter unterdrückt. Der Geschmack der Biere war bei Beimengungen von ca. 29% der wilden Hefe der geschilderte u. stark ausgeprägt. Mit abnehmender Hefemenge trat derselbe mehr u. mehr zurück, konnte jedoch bei ca. 5% noch immer deutlich erkannt werden. Die Hefe vermag Rohrzucker zu vergären. (ZBr. **14.** 145—59. 169—74. München. Wissensch. Stat. für Brauerei.) Proskauer.

Medizinische Chemie.

Schröder u. Strassmann, *Über Vergiftungen mit Dinitrobenzol.* Ein Beitrag zur Gewerbehygiene. In einer Anilinfabrik wurden in einer gröſseren Zahl von Fällen Vergiftungserscheinungen bei solchen Arbeitern beobachtet, die der länger dauernden Einw. des Dinitrobenzols ausgesetzt waren. Die Erkrankungen waren charakterisiert durch Gelbfärbung der Haut u. der Sclera, Empfindlichkeit u. Vergröſserung der Leber, Diarrhoen, dunkel gefärbten Harn, bläuliche Verfärbung der Lippen, groſse Abgeschlagenheit u. a., also Symptome, die sich als Folgen eines Magendarmkatarrhs deuten lieſsen. Verss. mit Dinitrobenzol an Tieren ergaben, daſs Veränderungen des Blutes bei Hunden u. Kaninchen nicht hervorgebracht wurden; dagegen trat auch bei subkutaner Injektion Magendarmkatarrh fast regelmäſsig auf. Vor allem aber stellten die Verss. fest, daſs die Verb. ein ausgesprochenes Nervengift ist, Lähmungen der gesamten Muskulatur verursacht u. durch Lähmung der Atmungsmuskeln schlieſslich zum Tode führt. Prophylaktisch empfehlen die Vff., bei u. nach der Arbeit mit Dinitrobenzol alkoh. Getränke aufs strengste zu meiden wegen der lösenden Wirk. des A. auf das sonst unl. u. weniger gefährliche Dinitrobenzol. (Vger. 1891. Suppl.-Heft; Hygien. Rundsch. **1.** 534. 1/7.) Proskauer.

A. J. Kunkel, *Zur Frage der Eisenresorption.* Ein Gesamtüberblick über alles,

was wir jetzt über die Eisenresorption wissen, führt zu dem Wahrscheinlichkeitsschlusse, daſs der tierische Organismus auch anorganische Eisenverbb. (nach der entsprechenden Umwandlung im Darmrohre) resorbieren kann. Über das Schicksal der organischen Eisenverbb. der Nahrung im Verdauungstractus läſst sich zur Zeit etwas bestimmtes nicht sagen. (PAr. **50.** 1—24. 25/6. Würzburg.) SACHSSE.

Karl Sauer, *Die sogen. Curarediabetes und die angebliche Schutzwirkung der Leber gegen dieses Gift.* Man hat es früher als feststehend angenommen, daſs bei curarisierten Tieren nach einiger Zeit Traubenzucker im Harn auftrete. Indes hat ZUNTZ die Vermutung ausgesprochen, es möchte das Curare nicht an u. für sich die Glykosurie hervorrufen, sondern dieselbe trete ein infolge accessorischer Schädlichkeiten, wie Reizung von sensiblen Nerven, ungeeignete künstliche Ventilation etc., welche leicht schon für sich Diabetes hervorrufen. Mit diesem Ergebnisse schien eine Angabe von GAGLIO schwer vereinbar. Derselbe beobachtete das regelmäſsige Auftreten von Glykosurie bei Kaninchen u. Hunden nach Verabreichung selbst verhältnismäſsig kleiner stomachialer Curaredosen, welche die quer gestreifte Muskulatur noch nicht schädigten. Es lag sehr nahe, diese Diabetes einer direkten Einw. des Curare auf die Leber zuzuschreiben. Auf Veranlassung von ZUNTZ hat nun Vf. die Angaben GAGLIO's einer Kontrolle unterzogen u. im Anschlusse daran auch weitere Verss. über die Beziehung des Curare zur Leber angestellt. Was zunächst das Auftreten von Traubenzucker im Harn nach Verabreichung von Curare anlangt, so hat Vf. dasselbe in zahlreichen Verss. an Hunden u. Kaninchen nicht bestätigen können. Selbst nach verhältnismäſsig groſsen Dosen tritt keine Glykosurie ein, wenn das Allgemeinbefinden des Tieres nicht gestört ist. Auch bei höheren Dosen trat Diabetes nicht ein, wenn sofort künstliche Atmung eingeleitet wurde, sobald das Tier die ersten dyspnoischen Atembewegungen machte. Dagegen konnte regelmäſsig Diabetes beobachtet werden, wenn das Tier bei eingetretener Curarelähmung längere Zeit bei ungenügender Ventilation sich selbst überlassen blieb. In bezug auf die Erzeugung von Diabetes wirkte die Zufuhr des Giftes ins Rectum der in den Magen ganz analog. Die Muskellähmung trat aber nach erheblich kleineren Dosen ein. Eine spezifische Wirkung des Curare bestand also für die vom Vf. untersuchte sehr wirksame Sorte des Giftes nicht. Die Befunde von GAGLIO sind vielleicht dadurch zu erklären, daſs sein Curare neben dem spezifischen Alkaloid einen Giftstoff enthielt, welcher Diabetes erzeugt.

Die Verss. des Vfs. haben nebenher auch die Thatsache bestätigt, daſs Curare bei stomachialer Anwendung verhältnismäſsig schwach wirkend ist. Jedenfalls bleibt das Verhältnis zwischen stomachialer u. subkutaner Dosis ein äuſserst anormales, so daſs es begreiflich ist, wenn man von jeher nach einer Erklärung für diese Erscheinung gesucht hat. Unter anderem hat man auch gemeint, daſs der gefüllte Magen einen Schutz gegen das sonst so gefährliche Gift biete. Wenn nun auch die Resorption vom gefüllten Magen aus im wesentlichen dieselbe ist, wie vom leeren Magen aus, so ist doch aus den mechanischen Bedingungen der Resorption leicht verständlich, daſs bei leerem Magen die vergiftende Dose des Curare etwas kleiner ist, als bei gefülltem. Indes ist der gefüllte Magen von keiner wesentlichen Bedeutung für die relative Unwirksamkeit des Giftes nach Applikation per os. Auch die rasche Ausscheidung des Giftes durch die Nieren, sowie eine besondere Schutzwirkung der Leber, die man zur Erklärung der Erscheinung zu benutzen versucht hat, sind Annahmen, die bis jetzt sich nicht beweisen lassen. (PAr. **49.** 423—36. 13/6. Berlin. Tierphysiol. Lab. d. landw. Hochschule.) SACHSSE.

N. Zuntz, *Die Unwirksamkeit des Curare vom Magen her.* Nach den Verss. SAUER's (s. das vorst. Referat) fragt es sich, ob Curare überhaupt vom Magen resorbiert wird. Auf Veranlassung des Vfs. untersuchte JESS zu diesem Behufe die Gift-

wirkung des Kaninchenharns nach Curarevergiftung an Fröschen. Der in den nächsten 24 Stunden nach Einführung von 250 mg Curare in dem Magen gebildete Harn war bedeutend weniger wirksam, als der in 4 Stdn. nach subkutaner Einführung von 30 mg secernierte. Das Kotextrakt der mit Curare gefütterten Tiere zeigte keinerlei Giftwirkung. In Analogie zu der Beobachtung Böhm's, daſs sich Curare beim Eindampfen in saurer Lsg. rasch zers., zeigte sich bei längerem Digerieren mit Magensaft eine fortschreitende Abschwächung der Giftigkeit einer Curarelsg. (PAr. **49**. 437. 13/6.) Sachsse.

J. Pfannenstiel, *Die Pseudomucine der cystischen Ovariengeschwülste.* Das Paralbumin der Ovarialcysten ist nach Hammarsten ein Gemisch von einem Eiweiſskörper mit Pseudomucin. Auch das Pseudomucin ist kein einheitlicher Körper. Es giebt vielmehr mehrere Pseudomucine, d. h. mehrere mucinähnliche Körper, welchen, gleich wie dem Mucin, die Eigenschaft zukommt, beim Kochen mit Säuren Zucker abzuspalten, welche sich aber durch ihr Verhalten gegen Essigsäure von dem Mucin unterscheiden. Die häufigste Form ist das von Hammarsten genauer erforschte Pseudomucin-α, auſserdem erscheint es in Form eines festen kolloiden Körpers als Pseudomucin-β. Endlich giebt es ein nicht quellbares, vielmehr zu einer wss. Fl. ll., bisher nur in einer gewissen Klasse von Ovarialcysten beobachtetes Pseudomucin-γ. Pseudomucin-α ist das Erzeugnis einer wahren Zellsekretion, welche unter charakteristischen, stets in derselben Weise wiederkehrenden Erscheinungen an der Zelle vor sich geht u. in regelmäſsiger Weise bei den typischen, glandulären, proliferierenden Ovarialcysten zu beobachten ist. In ähnlicher Weise bildet sich zuweilen ein mit dem α-Körper identisches Pseudomucin in den Flimmerpapillarcystomen des Ovariums. Der γ-Körper fand sich in einem Cystom, dessen Epithelien eine groſse Neigung zum Zerfalle zeigten. (Cm. 1891. 499. 4/7.) Sachsse.

J. Boas, *Die quantitative Salzsäurebestimmung des Mageninhaltes.* Bourget hat die Sjöquist'sche Bestimmungsmethode (**88**. 1495) insofern abgeändert, als er das Filtrat des mit Bariumcarbonat eingeäscherten Magensaftes, in dem die HCl als $BaCl_2$ vorhanden ist, mit Natriumcarbonat versetzt, dadurch das $BaCl_2$ in Ba-Carbonat überführt, letzteres filtriert u. auswäscht, dann in 10 ccm titrierter HCl löst u. den Säureüberschuſs mit titrierter Sodalsg. bestimmt. Vf. schlägt vor, das mit Na-Carbonat in Ba-Carbonat übergeführte Chlorbarium samt dem Filter in W. zu verteilen, in Zehntelnormalsäure zu l., zur Austreibung der CO_2 zu kochen u. nach Zusatz von Phenolphtaleïn mit Zehntelnormallauge zurück zu titrieren. Aus der Differenz zwischen zugesetzter Säure u. Lauge ergiebt sich der Wert der in der Magenflüssigkeit enthaltenen HCl. Vergleichsbestimmungen des Bourget-Boas'schen Verfahrens u. des Sjöquist-Jacksch'schen, wobei das $BaCl_2$ als Sulfat gewogen wird, ergaben Differenzen im Mittel von nur 0,004%. (Cm. 1891. 509. 4/7.) Sachsse.

Mineralogische und geologische Chemie.

C. Schmidt, *Über ein zweites Vorkommen von dichtem Vesuvian in den Schweizeralpen.* Das von Piz Longhin bekannt gewordene, mit Serpentin verwachsen vorkommende Gestein, welches anfänglich für Jadeït erklärt wurde, hat sich, wie wir wissen (**90**. I. 609) als ein dichter Vesuvian herausgestellt, der in teilweiser Umwandlung zu faserigem Salit (Augit) begriffen, mikroskopisch an solchen Stellen allerdings ein an Jadeït erinnerndes Bild liefert. Das Vorkommen von Kalk in Berührung mit Gabbro, resp. Serpentin in den westlichen Schweizeralpen, ähnlich dem Muttergestein des Vesuvianfels in Graubündten, lieſs hoffen, hier gelegentlich auch ähnliche Vesuvianaugitgesteine zu finden. Das ist neuerdings geglückt; in der Nähe des Sees

Mattmark im Saasthal wurde dichter, grüner, von Salit sekundär durchwobener Vesuvianfels als Geschiebe gefunden, der jenem von Piz Longhin u. manchen Jadeïten äufserlich gleicht. Vf. glaubt, es möchten sich unter den Schweizer Jadeïtartefakten vielleicht Gesteine von ähnlicher Zus. vorfinden. Eine vorläufige Prüfung einer Anzahl als Jadeït bezeichnete Stücke erwies sie jedoch als echt. (Mitt. d. Schweizer geol. Ges. II. 83—86. 1890.) SAUER.

A. Brunlechner, *Seelandit, ein neues Mineral*, tritt als nadelförmige, weifse Ausblühung auf Eisenspat am Löllinger Mittelbauhorizont auf, löst sich leicht in W. u. ergab die Zus. eines Magnesiaalauns, jedoch mit $27 H_2O$ statt mit $24 H_2O$, wie bei den normalen Alaunen. (Carinthia 1891. II. 20; VWi. 1891. 194. [21/4.*] Ref. FOULLON.) SAUER.

R. Scharizer, *Falkenhaynit, ein neues Mineral aus der Wittichenitgruppe.* Eine vom Fiedlergange bei Joachimsthal stammende Stufe, irrtümlich als solche von Bleiglanz mit Kupferkies etc. bestimmt, veranlafste Vf. zu genauerer Unters. Der vermeintliche Bleiglanz ergab, mit Königswasser zers., nach Abzug von 13,37% Unl. u. 12,77% Siderit die nachfolgende Zus.:

S	Sb	As	Bi	Zn	Fe	Cu
26,21	23,10	4,77	0,32	1,89	4,19	39,51.

Das Verhältnis von $(Cu_2 + Fe + Zn) : (Bi + As + Sb) : S$ ist beim Fahlerz 4 : 2 : 7, beim Falkenhaynit 3,24 : 2 : 6,37; wahrscheinlich dürfte aber das letztere Verhältnis 3 : 2 : 6 sein. Die Abweichung erklärt Vf. durch eine Beimengung von Kupferkies. Wird die Analyse in dieser Hinsicht noch weiter korrigiert, dann wird folgende Formel als einfachster Ausdruck der stöchiometrischen Konstitution erhalten:

$$Cu_{192}\ Fe_{15}\ Zn_9\ Sb_{60}\ As_{30}\ S_{240}.$$

(RWi. **40**. 433—36. 1890.) SAUER.

G. Linck, *Ätzfiguren am Sylvin.* Nachdem von TSCHERMAK nachgewiesen war, dafs Salmiak in der gyroëdrischen Hemiëdrie des regulären Systemes krystallisiere, u. O. LEHMANN die Dimorphie dieses Salzes festgestellt hatte, sprach GROTH die Vermutung aus, dafs eine solche Dimorphie auch für die entsprechenden Chloride des Kaliums u. Natriums wahrscheinlich sei. Die Ätzfiguren am Steinsalze widersprechen der Symmetrie der holoëdrischen regulären Krystalle nicht; dagegen hat BRAUNS 1886 für Sylvin (KCl) die gyroëdrische Hemiëdrie nachgewiesen. Vf. bestätigt u. erweitert diese Beobachtungen in vorliegender Untersuchung. (Tsch. **12**. 82—89.) SAUER.

A. Brunlechner, *Der Baryt des Hüttenberger Erzberges.* Die Eisenerzlagerstätten des Hüttenberger Erzberges, eines Ausläufers der Kor- u. Saualpe, bilden mächtige, unregelmäfsig beränderte Linsen, welche dem körnigen Urkalke lagerartig, unter 30—70° in SW. fallend, eingelagert sind. Mit dem krystallinen Kalke sind engstens verknüpft Lagen von Gneifs, Glimmerschiefer, Pegmatit, Züge von Amphibolit u. Eklogit. Die Eisenerze sind Spat- u. Brauneisenstein, letzterer besonders in den oberen Horizonten; untergeordnete Begleiter: Pyrolusit, Wad, Pyrrhosiderit, Ankerit, Calcit, Aragonit, Dolomit, Baryt, Quarz, Galenit, Bournonit, Wismut, Anglesit, Cerussit, Malachit, Chrysokoll, Pittizit etc. Als im Eisenspat nachgewiesene Bestandteile ergaben sich: Fe, Mn, Al, Ca, Mg, CO_2, SiO_2 u. S. Baryt bricht in der Erzlagerstätte in anscheinend ganz regellosen Putzen ein, häufiger in der Limonitzone, durchtrümert die Erzmasse u. bildet mit ihr breccienartige Gemenge; auch im Hangend-Glimmerschiefer begegnet man noch Barytnestern. Aus der Paragenesis der Erzlagerstättenbestandteile ergiebt sich, dafs zwei Altersstufen sowohl von Baryt als auch Siderit anzunehmen sind. Der ältere Baryt ist jünger als primärer Lager-

stättensiderit, gleichalterig aber mit dem aus Eisenkies entstandenen oder auch aus älterem regeneriertem Siderit. Die chemischen Vorgänge bei der Bildung u. Umbildung der Erzlagerstätte nahmen etwa folgenden Verlauf. Kohlensäure löst aus den Silikaten des Nebengesteines Bariumsilikat, welches in Dicarbonat u. SiO_2 zerlegt wird. Sulfat von Eisenoxydul oder Calcium, vielleicht auch von Kalium oder Natrium fällen Baryt, wobei gleichzeitig Sideritlimonit, $CaCO_3$, auch kohlens. Alkalien entstehen. Vorgenommene Temperaturbeobachtungen beweisen, dafs in dem oberen, dem Oxydationshorizonte der Lagerstätte eine durchschnittlich bei weitem höhere Temperatur herrscht (23,8—31.1° C.), als in den tieferen Bauen (12,6—16,8° C.). Bei Temperaturen von mehr als 25° C. zers. aber Alkalicarbonat älteren Baryt und bildet ihn in Carbonat zurück, welches in den tieferen kühleren Horizonten wieder zu Baryt sich umsetzt. Der Baryt tritt teils derb, weifslich, gelblich, rötlich, braun gefärbt auf, teils in Krystallen, welche bei dem älteren Baryt matte, fächer- u. rosettenförmige, wenig pellucide Aggregate auf Limonit u. Siderit bilden, für den jüngeren glänzend u. durchsichtig ausfallen. An neuen Formen wurden beobachtet die Prismen: $\infty P\breve{\overline{11/4}}$, $\infty P\breve{\overline{22}}$, $\infty P\breve{30}$, $\infty P\breve{44}$, $\infty P\overline{6/5}$; die Domen: $16P\breve{\infty}$, $20P\breve{\infty}$; die Pyramide: $4P\overline{7/4}$. Im ganzen wurden 29 Formen bestimmt. Die flachen Brachyprismen u. Brachydomen scheinen hier am Hüttenberge für die Degenerationsperiode des älteren Baryts charakteristisch zu sein, denn nur bei diesen treten solche mit hochwertigen Axenabschnitten u. eigentümlich schimmernder, matter oder zart drusiger Oberfläche auf. Ausheilungen zerbrochener Krystalle sind nicht selten, deren Tendenz dahin geht, Formen zu bilden, durch welche eine Umhüllung des Bruches auf kürzester Linie erfolgen kann. (Tsch. **12.** 62—81. Klagenfurt. Febr.) SAUER.

J. Hof, *Keramohalit von Tenerifa.* Unter allen Vulkanen der Canarischen Inseln ist der Pic de Teyde (3711 m) gegenwärtig der einzige, welcher noch an mehreren Stellen eine deutlich sichtbare Dampfentwickelung zeigt, wobei von den ausströmenden Dämpfen nahe der Oberfläche u. auf derselben aufser reinem Schwefel ein eigentümliches, schon von K. v. FRITSCH u. W. REISS beobachtetes u. von diesen Reisenden als Keramohalit bezeichnetes Haarsalz abgeschieden wird. Am Südwestfufse des Pan de Azukar oder Piton, des höchsten Mittelkegels des Pic de Teyde, liegt ein infolge einer weifsgelben Färbung weithin sichtbares Schwefelfeld, der sog. Horno de Azufre, wo auf den Gesteinsklüften neben Schwefelkrystallen von O. SIMONY im J. 1888 Haarsalzeffloreszenzen beobachtet wurden; häufiger aber treten sie im Gipfelkrater selbst auf, wo sie Krusten bis 2,5 cm Dicke bilden. Das chemisch reine Material stammt von dieser Stelle u. wurde von SIMONY gesammelt. In W. ist das Salz ll. u. kann so von S u. beigemengten Silikaten getrennt werden. Die Bauschanalyse ergab:

	$Al_2(SO_4)_3$	$Fe_2(SO_4)_3$	$FeSO_4$	$CaSO_4$	$MgSO_4$	Na_2SO_4	SO_3	H_2O	S	Silikate
1.	33,69	2,75	1,81	0,51	0,09	3,98	0,12	25,13	14,44	17,39
2.	46,81	2,35	1,39	0,53	1,12	6,43	—	42,01	—	—

Durch Auslaugen des Gemenges mit W., Verdunstenlassen unter dem Exsikkator wurden Krystalle gewonnen, die nach Absaugen der Mutterlauge die Zus. 2 ergaben, also in der That fast nur aus Aluminiumsulfat bestanden u. eine ganz ähnliche Zus. aufwiesen, wie der Federalaun von Kolosoruk (Bilin), von Bodenmais u. Coquimbo (Chile.) (Tsch. **12.** 39—44.) SAUER.

F. Becke, *Krystallform und optische Orientierung des Keramohalits von Tenerifa.* Das ursprüngliche, nicht durch Umkrystallisieren veränderte Material stellt das Mineral als Aggregat perlmutterglänzender Schüppchen dar, welche sehr schwache negative Doppelbrechung besitzen. Krystallsystem: monoklin; Ebene der Täfelchen $= \infty P \infty$ (010), $\beta = 97°34'$. a : b : c = 1 : ? : 0,825. Die Täfelchen werden noch

begrenzt durch ∞ P̄ ∞ (100); Klinodomen u. nur angedeutet die Basis. Die durch Umkrystallisieren erhaltenen Kryställchen erwiesen sich für die Unters. weniger geeignet. (Tsch. **12**. 45—48.) SAUER.

W. Müller, *Kalkspat von Rothenzechau (Kreis Hirschberg, Schlesien).* Faustgroſse Spaltungsstücke von Kalkspat von der Grube Evelinensglück, welche ein dem Glimmerschiefer eingeschaltetes Lager von Arsenkies abbaut, zeigen Zwillingsstreifung nach $-\frac{1}{2}$ R (01$\bar{1}$2), aber auch die Gleitflächen nach $-\frac{1}{2}$ R so ausgezeichnet entwickelt, daſs es kaum gelang, reine Spaltstücke nach dem Grundrhomboëder zu erhalten, immer zeigten sich auch gleichzeitig Abstumpfungen der Polkanten von R. Daſs die Zwillingsbildung u. das Auftreten der Gleitflächen durch Auslösung von Druck entstanden, liegt auch für dieses Vorkommen nahe anzunehmen, da in der Erzlagerstätte Harnische u. Rutschflächen eine häufige Erscheinung sind. (ZDG. **42**. 771—72.) SAUER.

B. Kosmann, *Über die Entstehung und Zusammensetzung der sogen. basischen Salze.* Dieselben denkt sich der Vf. im wesentlichen nach folgenden zwei Vorgängen zustandekommen. 1. Die Verbind. eines sogen. neutralen Salzes löst als Hydrat ein oder mehrere Äquivalente eines basischen Elementes auf. — 2. Aus der höheren Hydratisationsstufe eines löslichen Salzes wird bei allmählich fortschreitender Wasserentziehung ein basischer Rückstand gebildet, indem unter gleichzeitigem Austritte von Wasser u. Säure eine Polymerisation des basischen Bestandteiles eintritt. Beispiele zu 1. Malachit, $CuCO_3{-}Cu(OH)_2$; Kieselzinkerz, $ZnSiO_3{-}Zn(OH)_2$; Willemit, $ZnSiO_3{-}ZnO$; aus $PbCO_3{-}H_2(HO)_2$ entsteht durch Eintritt von $PbCl_2$ der Phosgenit, $PbCO_3{-}PbCl_2$. — Beispiele zu 2: Aus Bischoffit, $MgCl_2{-}H_6(OH)_6$, entsteht unter Austritt von H_2O u. HCl: $MgCl_2{-}Mg_3(OH)_6$, bei weiterer Wasseraustreibung das wasserfreie Oxychlorid, $MgCl_2{-}3\,MgO$. Die Ursache, daſs die als neutral geltenden Chloride, Sulfate, Nitrate etc. die Fähigkeit zeigen, noch weitere Moleküle von Hydroxyden, Chloriden etc. sich anzugliedern, sieht der Vf. darin, daſs die ersteren nicht im strengen Sinne als gesättigte Verbb. anzusehen sind, sondern noch über eine Restenergie verfügen, welche sie befähigt, sich zu hydratisieren oder an Stelle des Wassers Oxyde oder Salze zu binden. (ZDG. **42**. 787—92.) SAUER.

B. Kosmann, *Mineralien aus den niederschlesischen Erzrevieren.* 1. Chromeisenstein vom Schwarzen Berge bei Tampadel, einem 7 m mächtigen, Chromerze führenden, in Serpentin aufsetzenden Gange entstammend, enthält neben Magnetitbeimengung auch Magnesiumaluminat (Zus. im Mittel: Cr_2O_3 35—42%; MgO 14 bis 16%; FeO u. Al_2O_3 je 18—22%. 2. Bournonitdruse mit Schwefelkies, Arsenkies, Fahlerz, Zinkblende, durchwachsen von dolomitischer Gangmasse von Grube Bergmannstrost. 3. Buntkupfererz, Zinkblende durchsetzt aus neu aufgefahrenen, bis 1 m mächtigen Gängen des Kupferberger Erzgebietes. (ZDG. **42**. 794—96.) SAUER.

G. Tschermak, *Neue Chloritanalysen, ausgeführt im Laboratorium des Hrn. Prof. E. Ludwig.* In mineralchemischer Hinsicht sind die nachfolgenden Analysen von grundlegender Bedeutung hauptsächlich deswegen, weil erstens das beste Material, welches je chem. Unters. über diese wichtige Mineralgruppe zur Unterlage diente, verwendet wurde, u. zweitens die Unterss. von zuverlässigster Seite ausgeführt wurden. Vorliegende Analysen beziehen sich auf: 1. Pennin aus dem Zillerthale (E. LUDWIG). 2. Cronstedit von Přibram (E. LUDWIG). 3. Korundophilit von Chester (F. OBERMAYER). 4. Metachlorit von Elbingerode (R. v. ZEYNEK). 5. Daphnit von Penance (R. v. ZEYNEK). 6. Tabergit von Taberg (A. PALTAUF). 7. Prochlorit aus dem Zillerthale (C. KLEMENT). 8. Prochlorit aus dem Fuscherthale (J. VUYLSTEKE). 9. Leuchtenbergit von Amity (L. Sipöcz). 10. Klinochlor von Achmatowsk (A. ORTMANN). 11. Klinochlor von Kariaet, Grönland (HAMMERSCHLAG). — Für Cronstedit haben die Bestimmungen LULWIG's ein anderes Verhältnis der Eisenoxyde ergeben

als die Analysen DAMOUR's; noch gar nicht analysiert war bisher der Leuchtenbergit von Amity (9).

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O	D.
1.	33,83	12,95	2,25	3,02	—	34,94	—	—	—	13,11	2,6777
2.	22,21	—	37,49	25,28	1,20	5,23	—	—	—	8,27	3,341
3.	23,84	25,22	2,81	17,06	—	19,83	—	—	—	11,90	2,87
4.	24,29	17,85	4,64	37,85	—	4,26	0,57	0,09	0,30	10,19	3,173
5.	23,62	22,26	—	38,97	0,98	1,09	0,29	0,28	1,10	11,16	3,172
6.	38,04	12,62	2,53	2,93	—	29,45	0,48	4,17	2,73	6,25[1]	2,79
7.	25,84	19,58	2,13	28,05	—	13,57	—	—	—	11,34	2,97
8.	27,03	20,07	4,72	16,47	—	18,90	—	1,22	0,72	11,78	2,923
9.	30,28	22,13	—	1,08	—	34,45	—	—	—	12,61	2,6798
10.	31,31	18,34	2,10	0,77	—	34,25	—	0,06	0,17	13,33	2,648
11.	30,34	16,86	1,86	4,53	—	31,82	0,61	—	0,37	12,70	—

[1] Überdies: F = 0,51.

(Tsch. **12**. 32—38.) SAUER.

R. v. Zeynek, *Saure Erde aus Persien.* Die Erde stammt von Malajir (südlich von Ekbatana) aus der Nähe vom Granitgebirge, gleicht einem weifslichen Thone, enthält Quarzsplitter, Kryställchen von Schwefel u. Gips. Die lufttrockene, gut gepulverte Erde wurde mit W. ausgezogen u. enthielt (1), im salzs. Auszuge (2).

	SO_3	HCl	N_2O_5	SiO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O
1.	15,65	0,39	0,006	0,82	0,213	0,04	7,48	0,05	0,52
2.	—	—	—	0,03	0,04	0,02	0,06	0,01.	

Unl. Rückstand = 55,36; H_2O = 19,98; C = 0,323; freie SO_3 = 4,36.
(Tsch. **12**. 90—91.) SAUER.

J. Lemberg, *Zur mikrochemischen Untersuchung einiger Minerale.* Bisher war die mikrochemische Unters. nur darauf gerichtet, die elementare Zus. kennen zu lehren; doch wäre es in weit höherem Grade wünschenswert, das Mineral als solches unzweideutig durch Mikroreaktionen erkennbar zu machen. Vf. hat die Möglichkeit eines solchen Verfahrens für eine Anzahl von Mineralien dargethan. Die Verss. wurden an gröblich gepulverten Mineralien angestellt. Die chem. Rk. darf nur an der Oberfläche verlaufen u. die Reaktionsprodd. müssen an der Oberfläche der Körnchen niedergeschlagen werden. Die Oberfläche mufs naturgemäfs frei von Fett sein. Zu beachten ist auch, dafs sich die Empfindlichkeit ein u. desselben Minerales, ja von demselben Fundorte, gegen Reagenzien bisweilen recht verschieden erwies. Wo nicht besonders bemerkt, wurden die Verss. in Uhrgläsern bei Zimmertemperatur ausgeführt. — 1. Sodalith kann dadurch kenntlich gemacht werden, dafs das Cl zunächst als AgCl auf den Körnern niedergeschlagen, letzteres zu Ag reduziert wird, welches die Körner gänzlich undurchsichtig macht. Verfahren: 10 Min. eine salpetersaure Silbernitratlsg. (10% HNO_3, 2% $AgNO_3$) auf die Sodalithkörner einwirken lassen, abgiefsen, vorsichtig abspülen u. mit Pyrogallol reduzieren, was so ausgeführt wird, dafs zu der neunfach verdünnten Silbernitratlsg. 0,01 g Pyrogallol gesetzt und mit dieser Fl. reduziert wird. Die Einwirkung darf nur 1—2 Minuten dauern. — Übrigens kann man den Sodalith auch sichtbar machen ohne Reduktion des AgCl, wenn man den AgCl-Überzug etwas stärker werden läfst, abspült u. belichtet. — Vf. konnte mit dieser Methode den Nachweis liefern, dafs der geringe Chlorgehalt der Hauyne nicht auf geringer mechanischer Beimengung von Sodalith beruht, sondern gleichmäfsig im Minerale verteilt ist. — Der Versuch, die H_2SO_4 des Hauyns als $PbSO_4$ niederzuschlagen, ist bisher noch nicht befriedigend ausgefallen. — 2.

Skapolith (mit 3,69% NaCl) von St. Lawrence Cty., mit einer Lsg. von 6% HF, 4% HNO_3, 2% $AgNO_3$ (Uhrgläser mit Canadabalsam überzogen) behandelt. Einwirkung 30—35 Minuten, wegen des geringeren Chlorgehaltes des Skapolithes länger als bei Sodalith; Reduktion durch Pyrogallollsg. wie bei Sodalith. Bei chlorarmen Skapolithen versagt die Rk. 3. Silikate, die mit Salzen schwerer Metalle rasch in Wechselwirkung treten, können kenntlich gemacht werden dadurch, daſs man deren Metallsubstitutionen mit Schwefelammon behandelt, d. h. einen Nd. des betreffenden Schwefelmetalles auf den Körnern erzeugt. So wird Chabasit energisch von Thallium- oder Silbernitrat angegriffen, wobei Kalk in Lsg. geht. Tl-Lsg. erwies sich besonders geeignet. Verfahren: Chabasitpulver mit kalt gesättigter, säurefreier $TlNO_3$-Lsg. auf dem Wasserbade bei 70° C. 5—6, höchstens 10 Min. behandelt, durch vorsichtiges Dekantieren ausgewaschen, dann mit nicht zu starkem Schwefelammon nicht zu lange in Berührung gebracht; dieses zuletzt abgespült. Die Chabasitkörner haben sich mit einem schwarzbraunen Überzuge von Tl_2S bedeckt. Diese Rk. trat ein bei den Vorkommnissen von Farör, Leitmeritz, Aussig, Lobositz, Annerode, Monzoni, Gerstfeld, Oberstein, Monastir, Irkutsk, Baikalsee, Nova Scotia (roter Acadiolith) beim Gmelinit von Glenarm, Nova Scotia, Farör, Herschelit von Aci reale, Seebachit von Richmond. Unvollkommen war die Rk. beim Chabasit von Nidda. Bei Dünnschliffen versagt die Methode überhaupt, da der Nd. nicht dunkel, resp. gleichmäſsig genug verteilt ist. Unverändert bleiben die folgenden Silikate auch nach längerer Einwirkung der Tl-Lsg. bei 100°: Thomsonit (Kilpatrik), Analcim (Fassa), Leonhardit (Schemnitz), Leucit (Vesuv), Skolezit (Island), sofern dieselben frisch sind; angewittert werden sie schwach braun; die gleiche Reaktion wie am Chabasit trat ein am Phillipsit von Aci reale, während abweichende, resp. sehr ungleich verteilte Braunfärbungen beobachtet wurden beim Phillipsit von Aqua acetosa (Rom), Lauban, Harmotom von Andreasberg, Stilbit von Berufjord, Desmin von Island, Natrolith von Leipa. — 4. Silikate, welche mit Chlorammonlsg. in Wechselwirkung treten, schlagen, mit dem Nessler'schen Reagens übergossen, rotbraunes Quecksilberoxyjodid nieder. Die Reaktion trat ein bei Pulver von Chabasit, Herrschelit, Seebachit, sie blieb aus bei Analcim, Leucit, Thomsonit, Skolezit, Leonhardit. Die Einwirkung darf nicht zu energisch sein. — 5. Auf Witherit u. Strontianit wirkt Eisensulfatlsg. (1 Tl. Eisenoxydammoniakalaun, 15 Tle. W.) wenig, auf Calcit u. Aragonit energischer ein; bei ersteren hat sich nach Zusatz von Schwefelammon nur ein blaſsgrüner, äuſserst dünner, bei letzteren ein kräftiger Nd. von Schwefeleisen gebildet. — Da $BaCrO_4$ in Essigsäure wenig, die entsprechenden Ca- u. Sr-Salze aber ll. sind, so erhält man bei Behandeln des Witheritpulvers mit $K_2Cr_2O_7$ (130 H_2O, 12$K_2Cr_2O_7$, 3 Eisessig) deutliche Gelbfärbung, Strontianit u. Calcit bleiben farblos; besonders stark ist die Färbung bei Barytocalcit u. Alstonit, u. letzterer dadurch von eingemengtem Calcit gut zu unterscheiden. Wird das abgespülte Pulver oder der Schliff dann weiter mit $AgNO_3$ behandelt, so entsteht intensiv rotes Ag_2CrO_4, welches die Rk. wesentlich deutlicher macht. Man kann auch mit gleichem Erfolge neutrales Kalichromat auf Witherit einwirken lassen u. nachher Silbernitrat zugeben. — 6. Cerussit mit Na_2S behandelt, überzieht sich nach kurzem mit schwarzem PbS; schwach salpetersaure alkoh. Lsg. von HJ überzieht Cerussitpulver schnell mit gelbem PbJ_2, eine alkal. Br-Lsg. (2 g KOH in 12 ccm bei Zimmertemperatur gesätt. Bromwasser) ruft einen PbO_2-Überzug hervor; Na_2S wandelt diesen in PbS um; durch saure Chromsäurelsg. entsteht ein Überzug von $PbCrO_4$, das viel deutlicher hervortretende Chromrot, (Pb_2CrO_5), entsteht durch Einwirkung einer Lsg. von 8H_2O, 2K_2CrO_4, 0,07KOH, auch Anglesit, Chlorblei u. Molybdänbleierz reagieren in gleicher Weise auf diese Chromatlsg., nicht aber Pyromorphit u. Mimetesit (dadurch können in Pseudomorphosen von Pyromorphit nach Cerussit Reste des letzteren sichtbar gemacht werden. Anglesitpulver (Vitriolblei)

wird durch die erwähnte Br-Lauge rasch mit PbO_2 überzogen, Gelbbleierz wird schwarzbraun, Bleiglanz überzieht sich ebenfalls mit bräunlichem Überzuge, der durch alkoh. JH-Lsg. in PbJ_2 übergeht. — 7. Bei Zinkspat wird durch Na_2S erst ZnS erzeugt, dieses dann durch $AgNO_3$ durch schwarzes Ag_2S ersetzt; Manganspat wird passend erst mit Na_2S behandelt, das MnS dann durch die Bromlauge in schwarzes MnO_2 übergeführt; die dunkle Färbung verschwindet wieder bei Zusatz von Schwefelammon (Unterschied gegen PbO_2); etwa vorhandenes Fe_2O_3 geht in grünes FeS über. An Eisenspat wird durch Bromwasser eine Oxydschicht gebildet u. diese durch Schwefelammon in schwarzgrünes Schwefeleisen verwandelt. Magnetkies bedeckt sich unter kalter alkal. Bromlauge schnell mit Fe_2O_3, bei Pyrit u. Markasit vollzieht sich die Oxydation sehr viel langsamer. — 8. In Pyromorphit u. Mimetesit dient das Chlor zur Erkennung durch Bildung von AgCl, wie bei Sodalith, ebenso im Chlorapatit. An genannten Bleiphosphaten wird durch Na_2S in der Hitze rasch ein schwarzer Überzug von PbS erzeugt. (ZDG. **42.** 737—52.) SAUER.

H. Rosenbusch, *Zur Auffassung der chemischen Natur des Grundgebirges.* Da einerseits die Bestandteile eines Eruptivmagmas, also eines Eruptivgesteines nicht anders als gesetzmäßig sein können, d. h. der Betrag an Thonerde, Kieselsäure, Alkalien, Kalk etc. für ein bestimmtes Eruptivgestein innerhalb gewisser Grenzen liegt, andererseits aber in einem ursprünglichen Sedimentärgesteine als einem zufälligen mechanischen Gemenge solche Gesetzmäßigkeiten von vornherein fehlen, so wird sich bisweilen schon durch die Diskussion der chemischen Analysen krystalliner Schiefer entscheiden lassen, ob ein fragliches Gestein metamorphosiertes Sediment oder Eruptivgestein ist. Findet man z. B. in einem solchen krystallinen Schiefer ein derartiges Mischungsverhältnis der chemischen Bestandteile, wie es bei keinem Eruptivgesteine vorkommt, so wird man schliefsen müssen, dafs dasselbe nicht durch Druckmetamorphose aus einem Eruptivgesteine entstanden sein kann. Ist dagegen die chemische Mischung in einem krystallinen Schiefer die gleiche wie in einem bestimmten Eruptivgesteine, so wird dieser aus einem Eruptivgesteine hervorgegangen sein können, nicht müssen, da z. B. ein Thonschiefer bei seinem Wechsel in der Zus. auch einmal diejenige des Granites haben kann. Hierbei wird angenommen, dafs Dynamometamorphose die chemische Natur der ihr unterworfenen Gesteine nicht wesentlich ändert. Diese Annahme stützt sich darauf, dafs durch zahlreiche Analysen die chemische Übereinstimmung dynamometamorpher Granite mit normalen, der Dioritschiefer mit Dioriten, der aus Gabbro hervorgegangenen Amphibolgesteine mit Gabbro, der Olivinschiefer mit Olivinfelsen, der geprefsten u. zu Sericitschiefer umgewandelten Quarzporphyre mit normalen Quarzporphyren der Epidiorite, Proterobase etc. mit Diabasen erwiesen wurde. Dafs gewisse chemische Veränderungen (Bindung von H_2O, Aufnahme von CO_2, Abnahme der Alkalien) dabei vorgehen, darf nicht bestritten werden; der chem. Charakter im grofsen u. ganzen bleibt aber erhalten. Nach diesen Gesichtspunkten wird eine gröfsere Anzahl von Analysen krystalliner Schiefer, die aus ROTH's Tabellen entnommen sind, diskutiert. (Tsch. **12.** 49—61. Heidelberg. März.) SAUER.

C. Ochsenius, *Zur Entstehung des Erdöls.* Vereinzelte Ausnahmen abgerechnet, steht es jetzt aufser allem Zweifel, dafs das Petroleum seine Entstehung vorwiegend animalischen Detritus, namentlich Resten von Seetieren verdankt. Den direkten Beweis für die Bildung von Steinöl aus Fischthran etc. hat ENGLER (**88.** 987) bekanntlich auf experimentellem Wege erbracht. Das Fehlen nur irgend erheblicher Mengen von CO_2 u. N, bez. NH_3, erklärt ENGLER durch die rasche Aufnahme dieser Körper durch das W. Diese Elimination setzt jedoch eine Wasserzirkulation voraus, welche nach Ansicht Vf.s mit der allseitig beobachteten Salinität der Petroleumbegleitwässer nicht in Einklang zu bringen ist. Vf. hat sich zunächst die Frage zu beantworten gesucht, wo und wie sich die Anhäufungen so kolossaler Massen von toten Seetieren

vollzogen haben mögen, wie sie zur Erzeugung von grofsen Steinöllagerstätten erforderlich gewesen sind. Er nimmt z. B. an, dafs sich in eine Bucht mit enger Mündung plötzlich ein Strom von Mutterlaugen der Salzflötze mit Schlamm, Salzthon etc. ergossen hat. Das in den Mutterlaugen vorwaltende $MgCl_2$ hat alles Lebende vergiftet u. unter Luft u. W. abschliefsender Schlammdecke begraben. Zu dem NaCl des W. tritt durch die Verwesung NH_3 und CO_2 hinzu, wodurch Na_2CO_3 u. NH_4Cl gebildet wird. (Na_2CO_3 ist im Begleitwasser des Bichelbronner Rohöls zu 0,5% neben 1,4% NaCl aufgefunden worden.) Nach FAULBAUM hat das von Ölheim nach Ödesse ablaufende Petrolwasser in 1000 Tln. 67,00 Gesamtrückstand der Zus.: 46,86 NaCl, 2,14 KCl, 2,83 $CaCl_2$, 16,03 $AlCl_3$ (? Der Ref.), 0,08 $CaSO_4$ u. 0,06 Fe_2O_3. Im Rückstande der Petroleumdestillation finden sich Br- u. J-Verbb., ferner treten bei der Destillation $(NH_4)HS$ u. CO_2 auf. Die Gegenwart von S und H_2S im Rohpetroleum, welche durch Reduktion von $MgSO_4$ und Na_2SO_4 entsanden sind, bestätigt obige Angaben über die Mitwirkung der Mutterlaugen bei der Steinölbildung. Aus der Thatsache, dafs der Salzthon bituminöser zu sein pflegt als das ihn begleitende NaCl u. $CaSO_4$ schliefst Vf., dafs zur Bitumenbildung weder starker Druck noch hohe Temperatur erforderlich sind. Den Mutterlaugen kommt demnach die Erdöl bildende Kraft zu, nicht den blofsen NaCl-Lsgg.; anderenfalls müfste die Erdölbildung im offenen Meere stetig vor sich gehen. In den Ölheimer Lagern hat der in FAULBAUM's Analyse nachgewiesene Gehalt an $AlCl_3$ (?) die Zers. der Detritus in KW-stoffe eingeleitet. — Die Verschiedenheit der Erdölsorten verschiedener Provenienz führt Vf. auf Unterschiede in den Gesteinen des Untergrundes, bez. der Einhüllungen zurück. — Vf. kommt zu dem Schlusse, dafs sich Erdöl aus massigen Anhäufungen von marinen Organismen, und zwar vorzugsweise Seetieren, bildet, die unter einer luftdichten Schlammdecke begrabenden Einww. von Mutterlaugensalzen anheimfallen. Nach ENGLER's Verss. kommt es auf die Art der Seetiere nicht an. Die Priorität dieser Anschauung, welche Vf. schon 1881 öffentlich vertreten hat, nimmt Vf. für sich in Anspruch. — Schliefslich verweist Vf. noch auf die von FRESENIUS vorgenommene Analyse der Marienquelle bei Ölheim, welche zu den starken, an $CaCl_2$ u. $MgCl_2$, wie an NaBr reichen, an NaJ ziemlich reichen, sulfatfreien Soolen gehört. In 1000 Tln. fanden sich 0,0627 NH_4Cl, dessen Bildung Vf. auf die Umsetzung von NaCl, NH_3 u. CO_2 zurückführt. Die Abwesenheit von Sulfaten, die in kaukasischen u. deutschen Erdölbegleitwässern konstatiert worden ist, scheint auf die Reduktion des $MgSO_4$ durch Detritus bei Ggw. von Chloriden, Bromiden u. Jodiden zurückzuführen zu sein. Na_2CO_3 ist in vielen Begleitwässern nachgewiesen worden, wegen der leichten Zers. desselben mit Erdalkalisalzen u. Silikaten findet es sich dagegen nicht in allen Petrolwässern. (ChZ. **15**. 935—40.) HEFELMANN.

E. Dathe, *Olivinfels, Amphibolit und Biotitgneifs von Habendorf in Schlesien.* Der Fundort dieses Olivinsalzes liegt nicht mehr im eigentlichen Eulengebirge, sondern in den östlich desselben aus dem diluvialen Flachland hervorragenden Hügelreihen, welche vorwiegend aus Biotitgneifs bestehen. In diesem bildet der unters. Olivinfels eine 3,5 m mächtige lentikuläre Masse, an welche sich mit Strahlstein untermengtes Olivingestein, darauf eigentlicher Amphibolit anschliefst, dann erst folgt beiderseitig Biotitgneifs. Die Amphibolitzone ist bis 1,5 m mächtig. Der Biotitgneifs besteht aus Orthoklas, Oligoklas, Mikroklin, Biotit und den mikroskopischen Übergemengteilen Zirkon, Rutil, Apatit, Eisenglanz, Granat; der Amphibolit (Anal. 1) fast nur aus einer im Dünnschliffe nahezu farblosen, mit Magnetkiespartikelchen vermischten strahlsteinartigen Hornblende; das amphibolitische, lichter gefärbte Übergangsglied zum Olivinfels, der Olivinamphibolit (Analyse 2), aus schilfiger, lichtgrünlichgrauer Hornblende, Olivin, Diopsid, Chromit, Rutil, Magnetkies. Olivin ist in u. zwischen den Hornblendeblättern eingewachsen. Der bald schwärzlichgrüne, bald olivgrün gefleckte, feinkörnige Olivinfels setzt sich zusammen aus Olivin, Actinolith,

Diopsid, Enstatit, Glimmermineral, Chromit. und den Zersetzungsprodukten: Serpentin, Talk, Carbonaten, durch ihre Gröfse treten bisweilen hervor: Chromit, Magnetkies, Enstatit u. das Glimmermineral; wesentliche Gemengteile sind Olivin u. Chromit, demgemäfs steht das Gestein dem sogenannten Dunit am nächsten. Strahlstein u. Enstatit sind lagenweise angereichert. Der Bauschanalyse des Gesteines zufolge (3. u. 4.) dürfte das sekundäre Carbonat vorwiegend Magnesit sein. Auffällig ist der hohe Wassergehalt, welcher bei der nur erst geringe Ausdehnung erlangten Serpentinisierung unaufgeklärt bleibt. Analysen 1. u. 3. wurden von STEFFEN, 2. von FISCHER, 4. von HAMPE im Laboratorium der preufsischen geologischen Landesanstalt ausgeführt.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O
1.	46,47	0,21	8,68	Sp.	4,18	3,73	22,79	9,05	0,35	1,14	3,39
2.	47,82	0,65	7,88	0,63	0,94	3,50	29,36	3,66	Sp.	0,43	—
3.	38,82	0,15	0,39	3,32	3,32	4,08	43,45	Sp.	0,09	0,08	8,47
4.	38,93	0,31	0,10	1,50	4,26	4,49	41,20	0,58	0,18	Sp.	8,02

Überdies:

	SO_3	P_2O_5	CO_2	Org. Subst.	D.
1.	Spur	Spur	—	—	2,9597
2.	Spur	—	0,41	—	2,8576
3.	Spur	—	1,13	0,11	2,8193
4.	Spur	Spur	1,46	0,04	2,8726.

(Jahrb. d. kgl. preufs. geolog. L.-A. 1889. 310—28.) SAUER.

Theodor Neimke, *Über das Vorkommen von Chlorammonium in den Stafsfurter Kalirohsalzen und den daraus gewonnenen Salzen und Mutterlaugen.* In käuflichem Carnallit fand Vf. 0,8% NH_4Cl, geringere Mengen davon auch in anderen KCl-haltigen Laugen u. Salzen von der Verarbeitung des rohen Carnallits, sowie im Kalirohsalze. Kieserit dagegen erwies sich als NH_3-frei. — NH_3 verdankt seine Entstehung dem Fäulnisprozesse organischer, N-haltiger Körper bei Ggw. von $MgCl_2$. (ChZ. **15**. 915.) HEFELMANN.

W. Diehl, *Das Vorkommen von Chlorammonium in den Stafsfurter Rohsalzen.* NH_4Cl hat Vf. in den Stafsfurter Rohsalzen u. im künstlichen Carnallit schon 1886 nachgewiesen, worauf mit Bezug auf die Arbeit TH. NEIMKE's (voriges Referat) hingewiesen wird. Einen Gehalt von 0,8% NH_4Cl hat Vf. damals nicht konstatiert. Die technische Gewinnung des NH_3 erwies sich als aussichtslos. (ChZ. **15**. 941. Giefsen.) HEFELMANN.

A. Devarda, *Analyse des Mineralwassers von Costalta im Pinéthal (Südtirol).* Eine der Quellen gab 50—60 Sekundenliter, anscheinend ist aber das Gebiet noch weit ergiebiger; das Wasser hat 8,7° C., einen nur geringen Gehalt an freier CO_2, scheidet darum nach kurzem Stehen Eisenocker ab; der Niederschlag eines Liters beträgt 28,01 mg. Für Transport eignet sich das W. daher nicht. Verteilt man Basen und Säuren in der bei Berechnung der Mineralwasserzus. üblichen Weise, so erhält man auf Grund der Analyse folgende Zus. in Milligrammen:

NaCl	K_2SO_4	$CaSO_4$	Na_2SO_4	$CaCO_3$	$MgCO_3$	$FeCO_3$	$MnCO_3$	$Al_2O_3.3SiO_2$	SiO_2
1,4	4,37	549,66	21,42	10,66	68,25	30,73	4,05	16,14	7,65

Gebundene u. halbgebundene CO_2 = 107,30
Freie CO_2 . . . . = 24,90

In seiner Zus. ist dieses Mineralw. demjenigen von Recoaro zur Seite zu stellen; das Costaltawasser enthält allerdings im Liter nur 714,33 mg fixer Bestandteile, das Recoarowasser dagegen 2800,8 mg. Da dieses mehr hauptsächlich von einer stärkeren

Beimengung von $CaSO_4$ herrührt, welches aber den terapeutischen Wert eines Mineralwassers mindert, so dürfte aus diesem Grunde das Costaltaw. dem Recoarowasser vorzuziehen sein. (RWi. **40**. 515—18. 1890.) SAUER.

Patente.

P. Seidler, Huddersfield, England. *Darstellung einer Disulfosäure der α-Oxynaphtoësäure.* Die Disulfosäure der α-Oxynaphtoësäure entsteht, wenn fein gepulverte α-Oxynaphtoësäure unter Abkühlung in die vierfache Menge rauchende Schwefelsäure eingerührt u. die Sulfurierung bei 130° nicht übersteigenden Temperaturen zu Ende geführt wird. Die Disulfosäure l. sich leicht in kaltem u. in siedendem W. Von der Monosulfosäure des Patentes Nr. 51 715 unterscheidet sie sich dadurch, daſs sie beim Erwärmen mit Salpetersäure kein Dinitro-α-naphtol liefert. (Pbl. **12**. 389. DRP. 56 328. 4/4. 89.)

Société Anonyme des Matières Colorantes et Produits Chimiques de St. Denis, Paris. *Darstellung von Disazofarbstoffen des Azoxyanilins u. seiner Homologen.* Die in der Patentschrift Nr. 44 045 nebst Zusätzen beschriebenen Disazofarbstoffe aus den Tetrazoverbb. der Azoxyamine werden jetzt in der Weise dargestellt, daſs zunächst die Nitramine mit Phenolen oder Aminen gepaart u. darauf die so erhaltenen nitrierten Azofarbstoffe im alkal. Bade mit geeigneten Reduktionsmitteln wie Zinkstaub, arsenige Säure, Zinn, Zinnoxydul, Traubenzucker oder Fermaldehyd behandelt werden. (Pbl. **12**. 390. DRP. 56 456. 20/12. 89.)

Farbenfabriken, vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld. *Darstellung blauer Azofarbstoffe.* Die Tetrazoverbb. der ätherifizierten Oxydiphenylbasen (Monooxydiphenyl Monooxyphenyltolyl) liefern bei der Kombination mit 2 Mol. derjenigen Dioxynaphtalinsulfosäuren, welche sich aus β-Naphtoldisulfosäure R, G u. F u. der α-Naphtoldisulfosäure S durch Verschmelzen mit Alkali herstellen lassen, bez. bei der Kombination mit 1 Mol. der genannten und 1 Mol. einer anderen Dioxynaphtalinmonosulfosäure Baumwolle direkt blau färbende Azofarbstoffe, welche sich durch ihre grünblaue Nüance auszeichnen. (Pbl. **12**. 390. DRP. 56 500. 27/8. 89.)

Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer, Grünau. *Darstellung einer Mono- und einer Disulfosäure des α-Naphtylamins.* Erhitzt man ein Alkalisalz der Naphthionsäure, am besten unter Durchleiten eines langsamen Kohlensäurestromes, einige Zeit auf 200—250°, so geht dasselbe glatt in das Salz einer neuen isomeren Säure über. Diese Säure unterscheidet sich von allen bekannten α-Naphtylaminsulfosäuren durch ihre gröſsere Löslichkeit im W. Die verdünnten Lösungen ihrer Salze zeigen im Gegensatz zu den Naphthionaten eine nur schwach rötliche Fluoreszenz. Als Derivat des α-Naphtylamins ist sie dadurch gekennzeichnet, daſs sie beim Erhitzen mit überschüssigem Kalk oder Mineralsäure α-Naphtylamin abspaltet.

Beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure oder Monochlorhydrin entsteht eine Disulfosäure, welche in verd. wssr. Lösung eine charakteristische blaugrüne Fluoreszenz besitzt. Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 160° geht diese Säure unter Abspaltung einer Sulfogruppe in die LAURENT'sche (1 : 4)-Säure über. (Pbl. **12**. 390. DRP. 56 563. 21/1. 90.)

Dahl & Co., Barmen. *Darstellung von Azofarbstoffen aus dem in Alkohol leicht löslichen Thiometaxylidin.* Erhitzt man 1 Mol. m-Xylidin mit 1—2 Atomen Schwefel auf 220—250° u. extrahiert die Schmelze mit siedendem, starken A., so wird sie in eine leichtlösliche u. eine schwerlösliche Fraktion zerlegt. Die leichtlösliche Fraktion liefert nach dem Diazotieren bei der Kombination mit p-Naphtolsulfosäuren oder Naphthionsäure rote bis bordeauxfarbige Azofarbstoffe, welche sehr säure- u. alkaliecht sind. Die Färbungen auf Wolle sind besonders walkecht, diejenigen auf Seide sehr beständig gegen heiſses W. u. selbst gegen heiſse Seifenlösung. (Pbl. **12**. 390. DRP. 56 651. 21/8. 88.)

J. R. Geigy & Co., Basel. *Darstellung eines gelben Farbstoffes aus der Diazoverbindung der Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure.* In analoger Weise, wie nach dem Verfahren des Hauptpatentes durch Einwirkung von Ammoniak auf die Diazoverb.

des Primulins ein gelber, ungebeizte Baumwolle färbender Farbstoff entsteht, wird hier die Diazoverb. der Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure in einen gelben Farbstoff übergeführt. (Pbl. **12.** 390. DRP. 56 593. 25/9. 90. Zus.-Patent zu 53 666. 2/2. 90 C. **91.** I. 480.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M. *Darstellung von Farbstoffen aus Neublau.* Die unter dem Namen „Neublau" im Handel befindlichen Farbstoffe werden durch Einw. aromatischer Amine in neue Farbstoffe übergeführt. Die Arbeitsbedingungen sind dabei stets so zu wählen, daſs das Neublau mit der freien Base in Reaktion treten kann; man mischt also entweder Lösungen von Neublau mit Lösungen der Base, oder man vermischt mit der Lösung eines Salzes u. stumpft die Mineralsäure durch Basen ab, oder aber man schmelzt Neublau vorsichtig mit der Base zusammen. Die Farbstoffe, welche so mit Anilin, Toluidin, Xylidin, Naphtylamin, Phenylen- u. Toluylendiamin erhalten werden, färben tanningebeizte Baumwolle blau bis grünblau. (Pbl. **12.** 390. DRP. 56 722. 25/12. 89.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. *Darstellung eines gelbroten Farbstoffes aus dem Naphtalinfarbstoff des Patentes Nr. 45 370.* Durch Erhitzen der in kaltem W. ll. Farbstoffsulfosäure mit verdünnter Schwefelsäure auf 160—190° wird ein neuer Farbstoff erhalten, welcher die tierische Faser in saurem Bade gelbrot färbt. (Pbl. **12.** 390. DRP. 56 843. 14/9. 90.)

Kalle u. Co., Biebrich a. Rh., *Färben von Leder und anderen gerbstoffhaltigen Stoffen mit Hilfe von Diazo-, bezw. Tetrazoverbindungen aromatischer Amine.* Wenn man gerbstoffhaltige Stoffe wie Leder, Jute, Kokosnuſsfaser, Holz oder mit Tannin, Sumach oder Katechu präparierte Baumwolle oder Seide mit wässerigen Lösungen von Diazo, bezw. Tetrazoverbindungen aromatischer Amine tränkt, so verbinden sich die Diazoverbb. mit dem Gerbstoff zu Azofarbstoffen u. erzeugen infolge dessen gelbe oder braune Färbungen. Als aromatische Amine zur Herstellung der Diazoverbb. werden angewandt: Anilin, o- u. p-Toluidin, käufliches Xylidin, m- u. p-Nitranilin, Nitro-o- u. p-Toluidin, Nitro-m- u. p-Xylidin, Dinitranilin, α- u. β-Naphtylamin, p-Phenylendiamin, Amidoazobenzol und -toluol, Benzidin, Tolidin, Sulfanilsäure und Toluidinsulfosäure. Um z. B. lohgares Leder gelb zu färben, versetzt man 9,3 kg Anilin mit 24 kg Salzsäure u. 100—1000 l W. u. weiter unter Umrühren u. Abkühlen mit der Lsg. von 7 kg Natriumnitrit in der dreifachen Menge W. und bestreicht mit der erhaltenen Lsg. das Leder, welches vorher mit einer 1—10%igen Lsg. von Natriumacetat getränkt wurde. (Pbl. **12.** 251. DRP. 55 837. 21/2. 90.)

R. D. Bowman, East Dulwich, *Verbessertes Verfahren zur Darstellung von Sauerstoffgas.* Gepulvertes Mangansuperoxyd wird in geschmolzenes Ätznatron eingetragen, bis eine körnige, plastische M. entsteht; diese wird mit Kupferoxyd bestreut u. in einem Luftstrome zu starker Rotglut erhitzt. Die M. wird darauf granuliert u. in zwei Reihen von Apparaten gebracht, durch die abwechselnd Wasserdampf zur Darst. von Sauerstoff u. Luft zur Oxydation der durch den Wasserdampf reduzierten M. unter Erhitzung eingeleitet wird. Man unterbricht das Einleiten von Wasserdampf, noch ehe die gesamte M. reduziert ist, weil dann die M. länger wirksam bleibt. Der Sauerstoff wird erst aufgesammelt, wenn er von Stickstoff frei ist, u. so lange dies nicht der Fall ist, zur Oxydation der M. in der zweiten Reihe von Apparaten verwandt. (EP. 7851. 20/5. 90; JSI. **10.** 482.) Bodl.

F. R. Maggs, Yeovil, *Enthaaren von Fellen.* Die Felle werden mit einer Paste bestrichen, die aus 10 Tln. rohem Bariumsulfit, 40 Tln. gebranntem Kalk u. W. besteht. (EP. 7509. 14/5. 90; JSI. **10.** 472.) Bodl.

W. R. Taylor, Rochester, *Verbesserungen in der Darstellung von Cement.* Das wie gewöhnlich bereitete Rohmaterial wird mit einem flüssigen Brennstoffe gemischt, z. B. mit Petroleumrückständen, u. zu durchlöcherten Ziegeln geformt. Der Koks wird mit flüssigem Brennmateriale getränkt. Das Brennen erfolgt in einem Schachtofen kontinuierlich, indem oben die Ziegel mit dem Koks aufgeschüttet, unten die gebrannten Klinker abgezogen werden. (EP. 5719. 15/4. 90; JSI. **10.** 466.) Bodl.

J. Leith, St. Helens, *Verbesserungen in der Darstellung von Natriumdicarbonat und Schwefelwasserstoff.* Wird Kochsalzlösung unter Druck mit Schwefelammonium

u. CO_2 erhitzt, so entwickelt sich H_2S, Natriumdicarbonat scheidet sich aus u. Salmiak ist in Lsg. Man leitet den H_2S in ein Gemisch von Schwefelcalcium u. W., wobei Calciumsulfhydrat entsteht (vgl. **91**. I. 896 u. 1047). Diese Lsg. wird mit der vom Natriumdicarbonat abfiltrierten Salmiaklsg. vermischt u. erhitzt; es entsteht H_2S, Ammoniumsulfid u. $CaCl_2$. Das Ammoniumsulfid wird zur Behandlung frischer Mengen von Kochsalzlsg. verwendet, der H_2S wird zur Bild. von SO_2 verbrannt oder anderweitig benutzt. (EP. 21 078. 7/12. 90; JSI. **10**. 463—64.) Bodl.

G. E. u. A. R. Davis, Manchester, *Verbesserungen in der Darstellung von Chlor.* Das Chlor wird aus HCl mit Hilfe von HNO_3 bereitet, u. die Erfinder betrachten es als einen besonderen Vorzug ihres Verfahrens vor ähnlichen, daſs dabei ein Minimum an H_2SO_4 zur Anwendung kommt. Der Prozeſs wird in 3 Tle. geteilt: 1. Kochsalz wird nach dem üblichen Verfahren durch Behandlung mit H_2SO_4, die vorher in an deren Teilen der Fabrikation als Absorptionsmittel gedient hatte, in Natriumsulfat übergeführt. 2. Das HCl-Gas wird mit HNO_3 in Ggw. von Luft in Türme geleitet, wo die HNO_3 nur als Sauerstoffüberträger auf den Wasserstoff dient u. neben Chlorgas unverändert wiedergewonnen wird. Eine künstliche Kühlung ist dabei nicht nötig. 3. Das Stickoxyde enthaltende Chlorgas giebt an konz. H_2SO_4 die ersteren ab u. wird nur, mit Sauerstoff u. Stickstoff vermischt, wie gewöhnlich verwandt. Die Anlage besteht aus zwei oder mehr mit einem geeigneten Materiale gefüllten Türmen, in denen HNO_3, dem HCl-Gas entgegen, herunterflieſst, einem Absorptionsturme, in welchem H_2SO_4 die Stickoxyde aufnimmt, u. einem Turme, in welchem zur völligen Reinigung W. herabflieſst. Das W. wird benutzt, „um die HNO_3 in den ersten beiden Türmen ihre Konzentration zu erhalten". (EP. 6416. 28/4. 90; JSI. **10**. 463.) Bodl.

G. E. u. A. R. Davis, Manchester, *Verbesserungen bezüglich der Darstellung von Chlor.* Beim Arbeiten nach dem in dem ersten Patente beschriebenen Verfahren hatte sich herausgestellt, daſs das W., welches das fertige Chlorgas wusch, 30—50% der HCl enthielt; um diese wieder zu gewinnen, wird das W. mit der zum Entfernen der Stickoxyde benutzten H_2SO_4 in besonderen Gefäſsen gemischt, u. die dabei entweichenden Gase werden zusammen mit Luft in die HNO_3-Türme geleitet. (EP. 6831. 3/5. 90; JSI. **10**. 463.) Bodl.

L. Mond, London, *Verbesserungen in der Behandlung von Mineralphosphaten.* Um Calciumphosphat, welches mit Carbonat vermischt ist, von diesem zu befreien, wird es gebrannt u. in W. eingetragen; der Ätzkalk, der aus dem Carbonat entstanden ist, wird durch Einleiten von H_2S in das l. Calciumhydrosulfit, $Ca(HS)_2$, übergeführt, u. das Phosphat wird von der Lsg. abfiltriert. Diese wird mit CO_2, welche beim Brennen des phosphathaltigen Carbonates erhalten worden war, behandelt, wobei Calciumcarbonat ausfällt u. H_2S für eine neue Behandlung gewonnen wird. Man kann auch den H_2S durch Kochen der Lsg., aus welcher sich dabei Kalkhydrat ausscheidet, entfernen. Ein Teil des H_2S bleibt in der Fl. u. diese wird wieder zum Aufnehmen neuer Mengen gebrannten phosphorhaltigen Carbonates benutzt. Es braucht also kein neues H_2S, abgesehen von zufälligen Verlusten, zugefügt werden, sondern es können mit derselben Menge des Gases unbegrenzte Mengen von Calciumphosphat von den Beimengungen an $CaCO_3$, resp. CaO befreit werden. (EP. 5072. 1/4. 90; JSI. **10**. 462—63.) Bodl.

Notizen.

E. Nickel, *Die Linearprojektion in algebraischer Behandlung.* (ZKr. **19**. 72 bis 74. 8/5. Berlin.)

E. Nickel, *Über ein neues Schema der Zonenrechnung.* (ZKr. **19**. 74—75. 8/5. Berlin.)

H. A. Miers, *Ein neues Modell eines Reflexionsgoniometers. Mit drei Tafeln.* (MMag. **9**. 214—16. 18/4. [25/10. 87? Der Ref.] London.)

Schluſs der Redaktion: den 4. Aug. 1891.

Chemisches Central-Blatt.

1891 Band II. No. 9. 26. August.

Anorganische Chemie.

E. Godwin Clayton, *Über Lösungen von arseniger Säure.* Wurde As_2O_3 mit W. von 15° in Zwischenräumen von $^1/_2$ Stunde 4 Stdn. lang geschüttelt, so nahmen 817 Tle. 1 Tl. As_2O_3 auf. Bei 6stündiger Versuchsdauer u. Schütteln in Zwischenräumen von 20 Minuten genügten 372 Tle. W. zur Lsg. von 1 Tl. As_2O_3 u. D. der Lsg. war 1,0023. Eine noch konzentriertere Lsg., die auf 101 Tle. W. 1 Tl. As_2O_3 enthielt u. D. 1,0079 besafs, wurde durch häufiges Schütteln innerhalb von 4 Tagen erhalten. Eine h. mit As_2O_3 gesättigte Lsg. enthielt, nachdem sie abgekühlt u. $1^1/_2$ Stunde stehen gelassen worden war, 1 Tl. As_2O_3 auf 12 Tle. Wasser. Bei längerem Stehen schied sich immer mehr As_2O_3 in Form regulärer Oktaeder aus der Lsg. aus, so dafs sie nach 90 Stunden erst auf 31 Tle. W. 1 Tl. As_2O_3 enthielt. Auch aus einer Lsg. von As_2O_3 in überschüssiger Kalilauge schied sich bei längerem Stehen ein Teil der gel. As_2O_3 als solche krystallinisch wieder ab. (ChN. **64**. 27.) Bodl.

Henri Moissan, *Kohlenstofftetrajodid.* Vf. hat vor kurzem (**90**. I. 860) das Borjodid dargestellt. Dasselbe stellt ein sehr energisches Reagens dar, durch welches leicht Jod übertragen werden kann. Bringt man dasselbe mit Chlf. zusammen, so entsteht Jodoform u. Borchlorid. Auch Phosphor wirkt auf das Borjodid. Bereitet man eine Lsg. desselben in reinem und trocknem Schwefelkohlenstoff u. bringt man in dieselbe trocknen gewöhnlichen Phosphor, so entsteht Zers. und es bildet sich ein rötliches Pulver, das abfiltriert und mit CS_2 ausgewaschen werden kann. Rasch getrocknet und dann im Vakuum erhitzt, entweicht daraus etwas Phosphor und Phosphoniumjodid, und es bleibt ein weifser Rückstand, der aus Phosphor u. Bor besteht. Dieses Borphosphid ist in der Rotglut unschmelzbar u. durch konz. Salpetersäure nicht angreifbar, dagegen zersetzbar durch Wasserdämpfe in Phosphorwasserstoff und Borsäure.

Läfst man Borjodid auf Kohlenstofftetrachlorid wirken, so erhält man sehr leicht Borchlorid u. Kohlenstofftetrajodid:

$$4BoJ_3 + 3C_2Cl_4 = 3C_2J_4 + 4BoCl_3.$$

Das Tetrajodid ist bisher nur einmal von Gustavson, aber auf sehr umständlichem Wege erhalten worden. Vf. erhitzt im zugeschmolzenen Rohre Krystalle von Borjodid mit überschüssigem Tetrachlorid auf 80—90° und erhält beim Abkühlen Krystalle des Tetrajodids, die auf Papier abgeprefst, im Vakuum getrocknet u. mit Natriumdisulfit gewaschen werden, um die letzten Spuren von Jod zu entfernen. Die Krystalle sind schön rubinrot u. mehrere Millimeter lang. Erhitzt man sie im Vakuum auf 90—100°, so sublimieren sie langsam, auch mit pulverförmigem Silber gemischt, sublimieren sie unzersetzt. In einem H-Strome auf 140° erhitzt, erhält man Jodoform und Jodwasserstoff: $C_2J_4 + H_2 = C_2HJ_3 + HJ$. Bringt man die Krystalle in Berührung mit trockenem Jod, so verflüchtigt u. erhitzt sich die M., u. es bildet sich Chlorjod u. Tetrachlorkohlenstoff. Sauerstoff zers. das Tetrajodid langsam in Jod u. CO_2, Schwefel u. Phosphor wirken heftig, ebenso Alkalimetalle. Fluorsilber reagiert bei 50° auf das Tetrajodid und giebt eine regelmäfsige Entwickelung von Tetrafluorkohlenstoff: $C_2J_4 + 4AgF = C_2F_4 + 4AgJ$, ein Mittel, um das Tetrafluorid leicht darzustellen. (Cr. **113**. 19—22. [6/7.].) Sachsse.

Kosmann, *Über Konstitutions- und Krystallwasser.* Der Verf. findet, daſs die gesamte Lehre vom Konstitutions- u. Krystallwasser nichts weiter ist als ein Wirrwarr; es kann aber nicht erwartet werden, daſs durch des Vf's Ansichten dieser Wirrwarr aus der Wissenschaft entfernt werden wird. Bei der Hydratation soll das W. nicht als solches aufgenommen werden, sondern sich in Hydroxyl u. Wasserstoff spalten. Das Trihydrat der Schwefelsäure z. B. soll die Formel $S(OH)_6$ haben und eine „dreibasische“ Säure sein, während das Monohydrat eine „einbasische“ ist (gemeint ist wohl sechsbasisch u. zweibasisch. Ref.). Bei der Salzbildung wird durch die auftretende Wärmetönung W. aktiviert, so daſs es sich in Wasserstoff u. Hydroxyl spaltet, wodurch manche für sich nicht höher hydratisationsfähige Oxyde in höhere Hydrate übergeführt werden, die mit den Säurehydraten zusammentreten. Die Formel des Eisenvitriols wäre demnach $H_2Fe(OH)_4SO(OH)_4$. Die Lösungswärme von

$$H_2—(OH)_2$$

$MgSO_4.7H_2O$ ist —3800 cal., die von $FeSO_4.7H_2O$ —4150 cal., von $ZnSO_4.7H_2O$ —4260 cal., von $CaSO_4.5H_2O$ —2750 cal. „Hier wird uns eine bestimmte Erklärung darüber, weshalb das Kupfervitriol mit 5 Mol. H_2O krystallisiert u. nicht mit $7H_2O$, nämlich weil das Kupfer bei seiner niederen Wärmetönung (die Wärmetönung von $CuSO_4.5H_2O$ ist eine höhere. Ref.) einer höheren Hydratation nicht fähig ist. Der Kupfervitriol hat die Formel $H_2Cu(OH)_4S(OH)_4$. (ZDG. 1891. 267—76; nach eingesandtem Separatabzug.) Bodländer.

Cammerer, *Über die Einwirkung von Eisenchlorid auf Schwefelmetalle.* (Forts. zu **91.** II. 237.) Quantitative Unterss. über den Einfluſs von $FeCl_3$ auf Schwefelmetalle führte zur Aufstellung der folgenden Reaktionsgleichungen:

$$CuS + Fe_2Cl_6 = CuCl_2 + 2FeCl_2 + S$$
$$Cu_2S + 2Fe_2Cl_6 = 2CuCl_2 + 4FeCl_2 + S.$$

Beide Rkk. verlaufen im geschlossenen Rohre ebenso. Mit gefälltem FeS und solchem, welches durch Erhitzen von Pyrit im Wasserstoffstrome dargestellt worden ist, findet die Rk. statt:

$$FeS + Fe_2Cl_6 = 3FeCl_2 + S.$$

Pyrit reagiert nach der Gleichung:

$$FeS_2 + Fe_2Cl_6 = 3FeCl_2 + 2S$$

und Kupferkies folgendermaſsen:

$$CuFeS_2 + 2Fe_2Cl_6 = CuCl_2 + 5FeCl_2 + 2S.$$

Mit Arsentrisulfid findet die Umsetzung in zwei Phasen statt:

$$As_2S_3 + 3Fe_2Cl_6 = 2AsCl_3 + 6FeCl_2 + 3S.$$
$$As_2Cl_6 + 5H_2O + 2Fe_2Cl_6 = A_2O_5 + 4FeCl_2 + 10HCl.$$

Gefälltes Antimontrisulfid u. Grauspieſsglanzerz reagierten gleichmäſsig:

$$Sb_2S_3 + 3Fe_2Cl_6 = 2SbCl_3 + 3S + 6FeCl_2.$$

Mit Zinnsulfür erfolgt die Reaktion:

$$SnS + 2Fe_2Cl_6 = SnCl_4 + S + 4FeCl_2.$$

(BHZ. **50.** 261—64. u. 282—84; Gröbers bei Halle a/S.) Bodländer.

E. A. Schneider, *Über die colloidalen Sulfide des Goldes. Colloidales Aurosulfid* wurde durch Einleitung von H_2S in eine Lsg. von Aurocyanid in Cyankalium, Zufügung von HCl, bis eine starke braune Trübung, aber kein Nd. entsteht u. Dialyse dargestellt. Die Lsg. reagiert nicht mit einer solchen von colloidalem Eisenoxydhydrat, während H_2S mit der letzteren unter Bildung von Schwefeleisen u. Abscheidung von Schwefel in Wechselwirkung tritt. Der Vf. sieht dies als Beweis für seine Annahme an, daſs in den colloidalen Lsgg. sehr kleine Teilchen einer festen Substanz in Suspension gehalten werden.

Wenn man frisch gefälltes Auroaurisulfid, Au_2S_2, mit Cyankalium- oder Kaliumpolysulfidlaugen kocht, bis etwa die Hälfte des Sulfids in Lsg. gegangen ist u. den Rückstand dialysiert, so erhält man eine Lsg. von colloidalem Auroaurisulfid. Diese u. ähnliche Bildungen von colloidalen Lsgg. beim Auswaschen eines Nd., der vorher mit einer zur vollkommenen Auflsg. ungenügenden Menge einer anderen Verb. behandelt worden war, erklärt der Vf. dadurch, dafs aus der M. bei der teilweisen Lsg. einzelne Moleküle entfernt worden sind und dafs dadurch gröfsere Molekülaggregate gelockert u. in kleinere Komplexe disaggregiert werden, welche dadurch befähigt werden, in permanenter Suspension zu bleiben.

Bei Erwärmung von colloidalem oder gewöhnlichem Auroaurisulfid mit Goldchloridlsg. wird Gold ausgeschieden nach der Gleichung:

$$Au_2S_2 + (AuCl_3)_4 + 8H_2O = Au_6 + 2H_2SO_4 + 12HCl.$$

Durch einen Druck von 1700 Atmosphären werden Lsgg. von colloidaler Kieselsäure und von colloidalem Eisenoxydhydrat nicht verändert. (B. **24**. 2241—47. Washington. Geological Survey.) BODLÄNDER.

W. C. Heräus, *Über das reine Platin und einige seiner Legierungen.* Auf Anregung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt hat Vf. versucht, Pt in einer bisher nicht erreichten Reinheit darzustellen. Es ist dem Vf. gelungen, ein einfaches Verfahren ausfindig zu machen, mittels dessen er in kurzer Zeit viele kg des reineren Pt herstellen kann. Da indes das reine Pt für manche Zwecke weniger tauglich ist, als ein mit Ir legiertes, so hat Vf. auch die Reindarstellung des Ir erstrebt. Er stellt ein Ir dar von D. 22,35; dasselbe ist im Gegensatze zu dem weichen reinen Pt ziemlich spröde und von fein krystall. Gefüge, besitzt aber, gleich blau angelassenem Stahle, die Eigenschaft aufserordentlicher Härte, ist gegen fast alle chemischen Agenzien vollkommen indifferent und nur in der stärksten Hitze des Knallgasgebläses in kleinen Partien schmelzbar. Legierungen aus reinem Pt mit reinem Ir sind weniger spröde als die aus den unreinen Metallen. Eine Legierung von 60% Pt u. 40% Ir konnte zu Draht, ähnlich dem Stahldraht, von 0,3 mm Stärke verarbeitet werden. Zu Tiegeln verwendet Vf. eine Legierung von reinem Pt mit 1—2% Ir. Auch eine Legierung von 50% Pt u. 50% Rh konnte noch zu Draht verarbeitet werden. Weiterhin weist Vf. noch auf sein verbessertes Lötverfahren für Pt mittels eines neuen Lotes hin, dessen F. kaum merklich von dem des Pt abweicht. Endlich hat Vf. für die Zwecke der chemischen Grofsindustrie ein aus Pt und Au kombiniertes Blech dargestellt, auf dessen Oberfläche beide Metalle vollkommen legiert, demnach fest verbunden sind. Daraus hergestellte Tiegel und Schalen sollen solche aus Gold ersetzen. (ZI. **11**. 262—64. Hanau.) HEFELMANN.

S. M. Jörgensen, *Beiträge zur Chemie der Rhodiumammoniakverbindungen. IX. Über die Luteorhodiumsalze.* Auf dem Wege der Gewinnung von Luteokobaltsalzen erhält man auch Luteorhodiumsalze u. zwar durch Erhitzen (110°; 1 Woche) von Natriumroseorhodiumpyrophosphat (10 g), Behandeln des gelb gewordenen Salzes mit k. W. (gelbe teilweise Lsg.), Lösen des weifsen Rückstandes in salzsaurem W., Fällen letzterer Lsg. mit halbverdünnter Salpetersäure. Das so erhaltene Gemenge von Roseorhodiumnitrat u. Luteorhodiumnitrat wird zur Überführung des ersteren in in W. wl. Nitratopurpureonitrat auf 100° erhitzt, dann mit k. W. behandelt u. die gelöste Luteoverb. durch überschüssiges Natriumpyrophosphat gefällt. Die salzsaure Lsg. des ausgeschiedenen Luteorhodiumdoppelsalzes giebt Fällung mit Salpetersäure von *Luteorhodiumnitrat* $(Rh,6NH_3).3NO_3$ (schneeweifse, quadratische Tafeln und Aggregate aus h. W.). Letzteres giebt u. a. Ndd. mit: a. konz. Salzsäure (Chlorid), b. halbverd. HBr (Bromid) (s. u.), c. K_2PtCl_6 (chamois gefärbte Nadeln), d. gewöhnl. orthophosphorsaures Natrium unter Zusatz von Ammoniak (zunächst amorph, dann Nadeln) (s. u.). — Chloropurpureorhodiumchlorid wird durch Erhitzen (4 Tage; 100

bis 102°; Röhre) mit konz. Ammoniak in *Luteorhodiumchlorid* (Rh, $6NH_3)Cl_3$ (rhombische Tafeln, Prismen, Nadeln; ferner in grofsen Krystallen mit 1 Mol. W. beim Verdunsten der neutralen Lsg.) übergeführt. — *Luteorhodiumplatinchlorid*: a. 2(Rh, $6NH_3)Cl_3,3PtCl_4.6H_2O$ (zunächst tetragonale Tafeln, dann orangegelb, hexagonal; unl. in W.). erhalten mittels neutralen Natriumplatinchlorids aus sehr verd. Luteochloridlsg., b. $2(Rh,6NH_3)Cl_3,2PtCl_4,H_2O$ (bei 100°) (Nadeln), durch Umkrystallisieren des Salzes (a) aus warmem salzsäurehaltigem W. — *Luteorhodiumbromid*, $(Rh,6NH_3)Br_3$ (fast reguläre Tafeln, weifs, ll. in Wasser). — *Luteorhodiumsulfat*, $(Rh,6NH_3)_2.3SO_4,5H_2O$ (farblose, diamantglänzende Nadeln), erhalten aus dem Chlorid durch Umwandlung desselben in das Hydrat (mittels Silberoxyd u. W.) u. Zusatz zur Lsg. des letzteren von Schwefelsäure u. A. (60%ig.). — *Luteorhodiumorthophosphat* $(Rh,6NH_3)PO_4,4H_2O$ (zunächst weifser Nd., dann glänzende Nadeln); Darstellung s. o. — *Natriumluteorhodiumpyrophosphat*, $(Rh,6NH_3)_4.(P_2O_7)_3.Na_3,23H_2O$ (schneeweifser, seideglänzender Nd., resp. sechsseitige Prismen oder rhombische Tafeln, fast unl. in W., unlöslich in Ammoniak), durch Fällung des Nitrates etc. mit Natriumpyrophosphat. — Die Luteorhodiumsalze zeigen die nämlichen Analogien, wie die entsprechenden Chrom- u. Kobaltverbb. Die Luteo- u. Roseosalze sind hier nicht einmal verschieden gefärbt u. lassen sich dadurch unterscheiden, dafs die Roseosalze als Chlorid, Bromid, Jodid oder Nitrat in Purpureosalze übergeführt u. die Luteosalze ohne Zusatz von NH_3 als das nadelige normale Orthophosphat aus Lsgg. ausgeschieden werden können. (Jpr. [2.] **44.** 48—62. 30/6. [Mai.] Kopenhagen. Lab. d. Polyt.) WACHTER.

S. M. Jörgensen, *Über saure Luteo- u. Roseonitrate.* Werden Luteo- u. Roseonitrate aus ganz verd. Lsgg. durch einen grofsen Überschufs von konz. Salpetersäure abgeschieden, so geschieht dieses langsam (besonders bei den Roseosalzen) als saure salpetersaure Salze in langen, sehr häufig unter Winkeln von 60° u. 120° gekreuzten Nadeln oder sechsstrahligen Sternen (Winkel 60°). Solche Salze sind: 1. *Saures Luteorhodiumnitrat*, $(Rh,6NH_3).3NO_3,HNO_3$ (farblose Nadeln; mit konz. HNO_3 gewaschen; wird wie alle folgenden Salze durch W. u. verd. A. zersetzt), erhalten aus 1 g Nitrat, 100 ccm W., 400 ccm konz. HNO_3. 2. *Saures Luteokobaltnitrat*, (Co, $6NH_3).3NO_3,HNO_3$, orangegelbe Nadeln. 3. *Saures Luteochromnitrat*, $(Cr,6NH_3).3NO_3.HNO_3$, citronengelb. 4. *Saures Roseorhodiumnitrat*, $(Rh,5NH_3,OH_2).3NO_3$, HNO_3, farblos. 5. *Saures Roseokobaltnitrat*, $(Co,5NH_3,OH_2).3NO_3,HNO_3$, von der gewöhnlichen Farbe der Roseokobaltsalze. 6. *Saures Roseochromnitrat*, $(Cr,5NH_3,OH_2).3NO_3,HNO_3$, Farbe wie das neutrale Salz, vielleicht etwas gelblicher — Die Salze 3, 4 u. 5 werden auch durch absoluten A. teilweise zersetzt, weshalb sie nur mit konz. HNO_3 gewaschen werden können. (Jpr. [2.] **44.** 63—66. 30/6. [Mai.] Kopenhagen. Lab. d. Polyt.) WACHTER.

W. Palmaer, *Über die Iridiumammoniakverbindungen.* II. Forts. zu **91. I.** 309. Die früher als Roseo- oder Purpureoverbb. des Iridiums bezeichneten Körper sind fast farblos, u. die gewählte Bezeichnung erscheint deshalb nicht zutreffend. Da die Roseoverbb. sich von den Purpureo- oder Pentaminverbb. dadurch unterscheiden, dafs sie in ihrem Radikal ein Molekül W. enthalten, so nennt sie der Vf. *Aquopentaminverbindungen.*

Da es durch Silberoxyd nicht gelingt, das Chlor aus dem Pentamintrichlorid zu entfernen, so wurde dasselbe mit Kalilauge längere Zeit erwärmt; aus dem Reaktionsprod. wurde in der Kälte durch konz. HCl das *Iridiumaquopentaminchlorid*, $Ir(NH_3)_5OH_2Cl_3$, gefällt. Es ist in 1,2—1,5 Tln. W. l., hat D^{15}. 2,494, giebt mit Kieselfluorwasserstoffsäure u. Bariumdithionat keinen Nd. u. seine Lsg. wird durch Chlorwasser violett, dann dunkelblau, hellblau, blaugrün, grün u. bei Zusatz von NH_3 braun. Beim Erhitzen auf 100° verliert das Chlorid W. u. geht in Pentamintrichlorid über, welches in W. wl. ist (1 Tl. in 153 Tln.), u. mit Kieselfluorwasserstoffsäure u. mit Bariumdithionat Ndd. giebt.

Fällt man die durch Kochen mit Kalilauge aus Pentamintrichlorid erhaltene Lsg. in der Kälte mit konz. HBr u. wäscht mit dieser u. dann mit A., so erhält man das *Iridiumaquopentaminbromid*, $Ir(NH_3)_5OH_2Br_3$, dasselbe ist in 4 Tln. W. l. u. hat $D^{20.1}$. 3,022. Durch die Rkk. mit Ferricyankalium, Natriumpyrophosphat u. Bariumdithionat ist es deutlich als Aquopentaminsalz charakterisiert. Beim Erhitzen der Lsg. fällt das Pentamintribromid aus, das in 352 Tln. W. l. ist. Durch NH_3 entsteht ein gut krystallisiertes ll. Salz, welches vielleicht das Iridiumhexaminbromid ist.

Beim Ausfällen einer Lsg. von Aquopentaminhydrat mit 32%ig. HNO_3 bei $-5°$ wird das *Iridiumaquopentaminnitrat*, $Ir(NH_3)_5.OH_2.(NO_3)_3$, gewonnen. Es löst sich in 10 Tln. W. u. hat $D^{17.5}$. 2,460. Mit HNO_3, Ferrocyankalium, Natriumpyrophosphat treten die Rkk. der Aquopentaminsalze auf, durch Kochen der Lsg. wird das in 349 Tln. W. l. *Iridiumpentamintrinitrat*, $Ir(NH_3)_5(NO_3)_3$, $D^{18.3}$. 2,510 gefällt. Dieses Salz wandelt sich beim Kochen mit W. zum Teil wieder in das Aquopentaminsalz um, es findet also eine umkehrbare Rk. statt. (B. **24**. 2090—97. Upsala.)

Bodländer.

A. Richardson, *Die Zersetzung des Chlorsilbers durch das Licht.* (JCh. **59**. u. **60**. 536—44. Juli. — C. **91**. II. 50.)

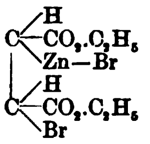
Sachsse.

R. Schneider, *Über das Wismut des Handels u. das gereinigte Wismut, nebst einigen Bemerkungen über das Atomgewicht dieses Metalles.* In seiner Antwort auf die Bemerkungen des Vf's. (**91**. I. 135) hinsichtlich der Arbeit Classen's (**90**. I. 853) über das Atomgewicht des Wismuts zieht letzterer Forscher das vom Vf. und von Marignac gefundene Atomgewicht Bi = 208 (für O = 16) in Zweifel, indem nach Classen nicht nur das Wismut des Handels, sondern auch Wismut purissimum aus verschiedenen Bezugsquellen Prozente von Kupfer, Eisen u. Blei enthalten soll. Auch gegen die Methoden von Schneider u. Marignac äufsert Classen sein Bedenken u. soll das Schneider'sche Metall reichlich Silicium enthalten. Zur Entkräftigung obiger Behauptungen Classen's untersuchte Vf. mehrere Handelssorten von Wismut u. auch drei verschiedene Proben von Bismut. met. puriss. u. fand hierbei folgende Zahlen: 1. *Raffinatwismut von den sächsischen Blaufarbenwerken* (Gesamtproduktion jährlich 18 000 kg, Haupthandelssorte): a. 99,791% Bi, 0,070% Ag, 0,084% Pb, 0,027% Cu, 0,017% Fe, Spur von Schwefel. — Summe des Kupfer-, Eisen- u. Bleigehaltes = 0,128%; b. 99,745% Bi, 0,066% Ag, 0,018% Pb, 0,019% Cu, Spur Fe, 0,011% As, 0,042% S. — Summe des Cu-, Fe- u. Pb-Gehaltes = 0,127%. — Abgesehen vom peruanischen Wismut, welches 2,058% Cu + Fe u. 4,57% Sn + Sb enthielt, wurden in allen anderen Handelswismutsorten (sächs. Wismut; bolivianischer Wismut, böhmischer Wismut von Joachimsthal), nie 1% Gesamtgemenge der fremden Bestandteile gefunden. Der Gesamtgehalt an Cu, Fe u. Pb war höchstens 0,308%. 2. Wismut purissimum: a. erhalten durch Ausfällen als Subnitrat u. Reduktion des letzteren (aus Johanngeorgenstädter Rohmaterial): 99,922% Bi, 0,016% Cu, Spur Fe, 0,025% As; b. aus basischem Chlorid: 99,849% Bi, 0,047% Ag, 0,049% Pb, 0,019% Cu, Spur Fe, 0,024% As; c. aus den Blaufarbenwerken mittels Oxychlorid: 99,892% Bi, 0,065% Pb, 0,032% Cu, Spur Fe; Spur As. — Aus Vers., in welchem Verhältnis beim Fällen einer salpetersauren Lsg. von Handelswismut (10 g) durch eine bestimmte Menge W. (400 ccm von 50°) die fremden Metalle in der sauren Lsg. gelöst bleiben, resp. in die Fällung von Subnitrat mitübergehen, fand Vf., dafs unter den gegebenen Versuchsbedingungen die fremden Metalle fast vollständig in der sauren Lauge gelöst bleiben u. nur minimale Mengen derselben (namentlich von Pb u. Cu) in das gefällte Subnitrat (event. in das aus letzterem durch Reduktion abgeschiedene Wismut) übergehen. Diese geringen Mengen haben auf das Atomgewicht des Wismuts keinen nachweisbaren Einflufs. — Ein Gehalt des vom Vf. verwendeten Wismuts an Silicium erscheint bei der zur Anwendung kommenden mäfsigen Tem-

peratur gelegentlich der Reduktion des Wismutoxyds um so mehr ausgeschlossen, als auch das aus den Schmelzhäfen der Blaufarbenwerke, in welchen die von quarzhaltiger Gangart begleiteten Wismuterze mit Kohle, Eisen und Schlacken bei gewifs höherer Temperatur eingeschmolzen werden, abgestochene Wismut keine nachweisbaren Mengen von Silicium enthält. — Hinsichtlich des Vorwurfes, dafs Marignac zu seinen Verss. gleiche Substanzmengen nahm, bemerkt Vf., dafs Marignac ausnahmsweise von der Anwendung steigender Mengen abgesehen hat, um einer vollständigen u. gleichmäfsigen Umsetzung des Nitrats in Sulfat ohne Verlust gebundener Schwefelsäure sicher zu sein. Die nahe Übereinstimmung der Resultate kann aber lediglich von den verwendeten gleichen Substanzmengen nicht herrühren und sind somit die Einwände Classen's widerlegt. (Jpr. [2.] **44.** 23—48. 30/6. [April.] Berlin.) Wachter.

Organische Chemie.

Ad. Claus, *Über die Umsetzung von Dibrombernsteinsäureester mit Zink.* In Analogie zur Bildung von Jodzinkäthyl, C_2H_5ZnJ, hatten Vf. und Tenner bei der Einw. von Zink auf Dibrombernsteinsäureester zuerst die intermediäre Zinkverb.:



angenommen, während nach Michael und Schulthess das Zinkatom direkt auf einmal die beiden Bromatome unter Bildung von Zinkbromid und von demselben Fumarsäureester der organ. Verb. entzieht. Beides läuft nach Vf. im wesentlichen u. der Sache nach auf das Gleiche hinaus. Vf. wendet sich u. a. gegen den ihm von A. Michael u. O. Shhulthess (**91.** II. 114) gemachten Vorwurf der Nichtberücksichtigung bekannter Thatsachen, dafs nämlich Verbb. obiger Konstitution mit Wasserdampf behandelt nicht den Fumarsäureäther, sondern Bromhydroxybernsteinsäure- u. Weinsäureäther liefern sollen. — Es ist speziell im vorliegenden Falle in Betracht zu ziehen, mit welcher Vorliebe die Bromderivate der Bernsteinsäure Bromwasserstoff abspalten u. Fumarsäurederivate erzeugen. Dibrombernsteinsaures Barium giebt z. B. mit W. (Dampf) unter HBr-Abspaltung Brommaleïnsäure.

Ein Auftreten von Bromhydroxybernsteinsäure- und Weinsäureester würde verlangen, dafs die Umsetzung zwischen der Gruppe C—Zn—Br u. W. nach folgender Gleichung:

$$\mathrm{C}{<}{}^{\mathrm{H}}_{\mathrm{ZnBr}} + \mathrm{H_2O} = \mathrm{C}{<}{}^{\mathrm{H}}_{\mathrm{OH}} + \mathrm{HZnBr}\ (?)$$

erfolgt, was nicht möglich ist. (Jpr. [2.] **44.** 110—12. 30/6. [Juni.] Freiburg i/B. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

F. Stanley Kipping u. **J. E. Mackenzie**, *αα'-Dimethyl-αα'-diacetylpimelinsäureäthyläther und seine Zersetzungsprodukte.* (JCh. **59.** u. **60.** 569—89. Juli. — C. **91.** II. 294.) Sachsse.

T. Purdie und **W. Marshall**, *Die Addition der Elemente des Alkohols zu den Äthern ungesättigter Säuren.* (JCh. **59.** u. **60.** 468—83. Juli. — C. **91.** II. 15.) Sachsse.

E. F., *Krystallisiertes Glycerin.* Als Krystallisationsbedingungen sind zu bezeichnen: 1. eine Konzentration von 31° Bé. (D. 1,27); 2. eine sehr niedrige Temperatur u. 3. anhaltendes Schlagen oder Schütteln der M. Krystallisiertes Glycerin, welches im Wasserbade geschmolzen u. längere Zeit flüssig gehalten wird, ist nicht mehr geeignet, durch Kälte in den festen Zustand versetzt zu werden, selbst nicht

bei langer Einwirkung einer Kältemischung. Durch Einführung einiger Krystalle bei entsprechender Temperatur kann jedoch dasselbe Glycerin wieder zum Erstarren gebracht werden. Kryst. Glycerin schm. bei 13—15°, bewahrt aber bis 10° seine Krystallform. (Un.; PZtg. **36**. 442. 15/7.) PROSKAUER.

Neumann Wender, *Über den Einfluſs inaktiver Substanzen auf das Drehungsvermögen sehr verdünnter Traubenzuckerlösungen.* Nach früheren Versuchen von PŘIBRAM u. vom Vf. bewirkt die Ggw. inaktiver Substanzen im diabetischen Harne teils eine Erhöhung, teils eine Verminderung des Drehungsvermögens. Eine Verminderung der Rotation rufen Harnstoff u. in geringem Grade Ammonsalze u. Phosphate hervor. Im Anschluſs an seine Verss. zur Klärung der Frage, ob der normale Harn Traubenzucker enthalte oder nicht (**91**. I. 1006), hat Vf. den Einfluſs des Harnstoffes und des $(NH_4)_2CO_3$ auf die Rotation sehr verd. Traubenzuckerlsgg. studiert. Es ergab sich, daſs die inaktiven Harnbestandteile eine Verminderung der Rotation des Traubenzuckers nur in konz. Lsgg. hervorrufen können, daſs aber bei sehr verd. Zuckerlsgg. weder Harnstoff, noch die Gesamtheit aller Harnbestandteile irgend einen Einfluſs auf die Rotation ausüben. Bei sehr verd. Zuckerlsgg. sind die Molekülgruppen in ihre Einzelmoleküle bereits so weit zers., daſs ein weiterer Zerfall durch die Ggw. genannter inaktiver Stoffe nicht mehr stattfinden kann. — Wie sich die Drehung vermehrenden inaktiven Stoffe, z. B. Aceton, in sehr verd. Lsgg. verhalten, will Vf. noch untersuchen. (B. **24**. 2200—3. 13/7. [Juni.] Czernowitz.) HEFELM.

B. Tollens, *Bemerkung zu Ost's Abhandlung über das Drehungsvermögen der Lävulose und des Invertzuckers.* OST (**91**. II. 231) hatte das Drehungsvermögen der Lävulose nach der Formel $[\alpha]_D^{20} = -(91{,}9 + 0{,}111p)$ für 10%ige Lsg. —93,01° statt —90,3, resp. 90,6 nach früheren Beobachtern gefunden. Vf. weist darauf hin, daſs er u. PARCUS (A. **259**. 165—68) schon für Lävulose in nahe 10%ig. Lsg. —92°, —92,5°, einmal —93,03° gefunden haben. Ferner wagt Vf. nicht zu entscheiden, ob die von OST für Dextrose ermittelten, um 0,1—0,2° niedrigeren Werte daher rühren, daſs OST's Zucker (über H_2SO_4 getrocknet) noch 0,2% W. enthalten habe, oder daſs der von ihm angewandte Zucker durch Trocknen bei 50—60° etwas zersetzt worden ist. In OST's Abhandlung ist durch einen Druckfehler zweimal statt: $[\alpha]_D = 52{,}5° + 0{,}0185p + 0{,}00052p^2$ die Formel: $[\alpha]_D = 50{,}5 + 0{,}0188p + 0{,}00052p^2$ angeführt. (B. **24**. 2000. 13/7. [22/6.].) HEFELMANN.

Emil A. Werner, *Einwirkung von Phenylthiocarbimid auf Essigsäure.* (JCh. **59**. u. **60**. 544—51. Juli. — C. **91**. II. 23.) SACHSSE.

Augustus E. Dixon, *Neue Benzylderivate des Thiocarbimids.* (JCh. **59**. u. **60**. 551—69. Juli. — C. **91**. II. 23.) SACHSSE.

C. Willgerodt u. L. Ellon, *XC. Beiträge zur Kenntnis von Nitrohalogenhydrazo- und Nitrosohalogenazoverbindungen.* Es wurden folgende Verbb. dargestellt: 1. o-Nitro-a-m-chlorphenylphenylhydrazin, $C_6H_5.NH.NH.C_6H_3(NO_2)^oCl^a$ (**88**. 745) (a = allo) in guter Ausbeute durch Aufkochen des LAUBENHEIMER'schen Dinitrochlorbenzols (9 g) u. Phenylhydrazin (9,6 g), beide in alkohol. Lsg. u. Stehenlassen (24 Std.), giebt mit Chromsäure in Eg.-Lsg. o-Nitro-a-m-chlorazobenzol, $C_{12}H_8N_3O_2Cl$ (F. 94°), ferner durch Kochen mit Eg. oder alkohol. Schwefelammonium o-Nitroso-a-m-chlorphenylazobenzol, $C_{12}H_8N_3OCl$ (F. 142,5°; früher 136—137° angegeben). Derivate: a. o-Nitroso-a-m-chlordibromazobenzol, $C_{12}H_6ClBr_2N_2(NO)$ (F. 143—144°, rote Nädelchen), aus dem Hydrazin mittels Brom-Chlf.-Lsg.; b. Dinitrochlorazobenzol, $C_{12}H_7Cl(N_2)(NO_2)_2$ (F. 75°, rote Nadeln), aus o-Nitro-a-m-chlorphenylazobenzol mittels rauch. HNO_3 (D. 1,48; Kochen, 10—12 Stunden); c. Trinitrochlorazobenzol, $C_{12}H_6Cl(N_2)(NO_2)_3$ (F. 121°, krystallin. Massen aus Eg.), mittels Salpeterschwefelsäure. — 2. Pikryl-p-bromphenylhydrazin, $C_6H_2(NO_2)_3.NH.NH.C_6H_4Br$ (p) (F. 185—186°, gelb-

rote, sechseckige Krystalle aus A.), erhalten durch Kochen der alkoh. Lsgg. von p-Bromphenylhydrazin (F. 105°) (2 Mol.) mit 1 Mol. Pikrylchlorid. Derivate: a. Dinitronitrosophenyl-p-bromazobenzol, $C_6H_4Br.N_2.C_6H_2(NO)(NO_2)_2$ (F. 269°, Nadeln, resp. Säulchen aus Eg.), durch Kochen des Körpers (2) mit Eg.; identisch mit dem aus Pikrylazobenzol mittels Eg.-HBr erhaltenen Körper (91. I. 616. 700); b. Dinitrosonitrophenyl-p-bromazobenzol, $C_6H_4Br.N_2.C_6H_2(NO_2)(NO)_2$ (F. 241°, gelbe Nadeln aus Eg.), erhalten durch Erhitzen (130—140°; 3 Stunden, Rohr) des Körpers (2) mit A.; c. Trinitrophenyl-p-bromazobenzol, $C_6H_4Br.N_2.C_6H_2(NO_2)_3$ (F. 170,5°, rote Nädelchen aus A.), aus der Verb. (2) mittels Chromsäure-Eg.-Lsg. 3. o-p-Dinitrophenyl-p-bromphenylhydrazin, $C_6H_4Br^4.NH^1.NH.C_6H_3(NO_2)_2{}^{2.4}$ (F. 147—148°, dunkelbraune Nädelchen aus A. u. Bzl.), erhalten durch Kochen von α-Dinitrochlorbenzol (5 g in A. gelöst) mit p-Bromphenylhydrazin (10 g). Derivate: a. Nitronitrosophenyl-p-bromazobenzol, $C_6H_4.Br.N_2.C_6H_3(NO_2)(NO)$ (F. 242°, gelbe Nadeln aus Eg.); b. o-p-Dinitrosophenyl-p-bromazobenzol, $C_6H_4Br.N_2.C_6H_3(NO)_2$ (F. 222°, gelbbraune Nädelchen aus Eg.), aus dem Körper (3) durch Erhitzen (150°, Rohr, 3 Stunden) mit A.; c. o-p-Dinitrophenyl-p-bromazobenzol, $C_6H_4Br.N_2.C_6H_3(NO_2)_2$ (F. 175°, rote Nädelchen, ll. in organ. Lösungsmitteln), aus Dinitrobromhydrazobenzol mittels Chromsäure-Eg.-Lsg. — Oxydationsverss. von Nitroso-, resp. Nitronitrosohalogenazoverbindungen ergaben folgendes: 1. Kochen (8 Stunden) von o-Nitroso-a-m-chlorphenylazobenzol mit verd. HNO_3 (D. 1,12) führte zu dem Körper $C_{12}H_8ClN_3O$ (F. 121°, gelbe Masse) 2. Dinitronitrosophenyl-p-bromazobenzol wird durch Chromsäure (berechnete M.) in Eg.-Lsg. zu Dinitronitrosophenyl-p-bromazoxybenzol, $C_6H_4Br.N{-}N.C_6H_2(NO_2)_2NO$ (mit O-Brücke zwischen den N-Atomen) (F. 257°, gelber Körper aus Eg.) oxydiert. 3. In gleicher Weise entsteht aus Dinitrosonitrophenyl-p-bromazobenzol mittels Chromsäure Dinitrosonitrophenyl-p-bromazoxybenzol, $C_{12}H_6BrN_5O_5$ (F. 219°); 4. Dinitrosophenyl-p-bromazobenzol liefert beim Kochen mit Chromsäure-Eg. das Dinitrosophenyl-p-bromazoxybenzol, $C_{12}H_7BrN_4O_3$ (F. 202°). (Jpr. [2.] **44.** 67—77. 30/6. Freiburg i/B. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Eug. Lellmann u. **E. Benz**, *Über einige aus Methylphenyl- und Diphenylharnstoffchlorid dargestellte Körper.* Die Arbeit bildet die Fortsetzung der von LELLMANN u. O. BONHÖFFER (B. **19.** 3231; **20.** 2118) beschriebenen Verss. — 1. *Methylphenylcarbaminsäurephenylester*, $(C_6H_5)(CH_3)NCOOC_6H_5$, aus Methylphenylharnstoffchlorid u. C_6H_5OK. Farblose Krystalle, F. 58°, ll. in Bzl., Ä., Chlf. u. A. — 2. *Methylphenylcarbaminsäure-o-nitrophenylester*, $(C_6H_5)(CH_3)NCOOC_6H_4NO_2$, Prismen, F. 110°, swl. in k., ll. in h. A. a : b : c = 1,34084 : 1 : 1,09509; β = 100° 38′ (monosymmetr. nach C. HINTZE). — 3. *Methylphenylcarbaminsäure-p-nitrophenylester*, $(C_6H_5)(CH_3)NCOOC_6H_4NO_2$, Krystalle, F. 105°. — 4. *Methylphenylcarbaminsäure-o-amidophenylester*, $(C_6H_5)(CH_3)NCOOC_6H_4NH_2$, Nadeln, F. 103°. — 5. *Methylphenylcarbaminsäure-p-amidophenylester*, $(C_6H_5)(CH_3)NCOOC_6H_4NH_2$, Nadeln, F. 104°. — 6. *Methylphenylcarbaminsäure-m-amidophenylester*, $(C_6H_5)(CH_3)NCOOC_6H_4NH_2$, gelbes, krystallin. Pulver, F. 94°. — 7. *Methylphenylcarbaminsäure-p-kresylester*, $(C_6H_5)(CH_3)NCOOC_6H_4CH_3$, Nadeln, F. 62°. — 8. *Diphenylcarbaminsäure-p-nitrophenylester*, $(C_6H_5)_2NCOOC_6H_4NO_2$, aus Diphenylharnstoffchlorid u. alkohol. p-Nitrophenolkalium, hellgelbe Nadeln, F. 116°. — 9. *Diphenylcarbaminsäure-m-nitrophenylester*, $(C_6H_5)_2NCOOC_6H_4NO$, perlmutterglänzende Blättchen, F. 90°. — 10. *Diphenylcarbaminsäure-p-amidophenylester*, $(C_6H_5)_2NCOOC_6H_4NH_2$, feine, gelbliche Nadeln, F. 146°. — 11. *Diphenylcarbaminsäure-m-amidophenylester*, $(C_6H_5)_2NCOOC_6H_4NH_2$, rötliche Nadeln, F. 132—133°. — 12. *Diphenylcarbaminsäure-p-kresylester*, $(C_6H_5)_2NCOOC_6H_4CH_3$, seidenglänzende Nadeln, F. 81°. — Mit Anilin setzt sich Methylharnstoffchlorid nur dann zu Methylcarbanilid um, wenn man von letzterem 1 Mol. auf 2 Mol. des ersteren bei Zimmertemperatur einwirken läfst. Mit p-Nitranilin u. m-Nitro-p-toluidin wur-

den keine Nitroharnstoffe erhalten. — 13. *Methylphenyl-m-nitrophenylharnstoff*, $(C_6H_5)(CH_3)N.CO.NHC_6H_4NO_2$, aus 2 Mol. m-Nitranilin u. 1 Mol. Chlorid, grüngelbe Nadeln, F. 230°. — 14. *Methylphenyl-m-amidophenylharnstoff*, $(C_6H_5)(CH_3)N.CO.NC_6H_4NH_2$, weiſse verfilzte Nadeln, schm. nicht. Wird bei 195° in Monomethylamin u. m-Phenylenharnstoff zers. — Bei Einw. von Methylharnstoffchlorid auf Bzl. bei Ggw. von $AlCl_3$ erhielten Vff. das Benzoylmethylanilid von HEPP. — 15. *Methylphenyl-p-toluylamid*, $CH_3.C_6H_4.CON(CH_3)(C_6H_5)$, gelbliche Krystalle, F. 70°, ll. in A., Ä., Chlf. u. Lg. Monosymmetrisch: a : b : c = 2,67609 : 1 : 2,35721; β = 108° 44′ (JENSSEN). — 16. *Methylphenylxyloylamid*, $C_6H_3(CH_3)^4(CH_3)^2C^1ON(CH_3)(C_6H_5)$, hellgelbe Krystalle, F. 54°. — 17. *Methylphenglxyloylamid*, $C_6H_3(CH_3)^4(CH_3)^3.C^1ON(CH_3)(C_6H_5)$, fleischfarbene Krystalle, F. 78°. Asymmetrisch: a : b : c = 0,49009 : 1 : 0,55605 (HINTZE). Liefert beim Verseifen 1 : 3 : 4 (COOH in 1) Xylylsäure, F. 166°. — 18. *Methylphenylxyloylamid*, $C_6H_3(CH_3)^5(CH_3)^2C^1ON(CH_3)(C_6H_5)$, rosafarbene Blättchen, F. 74°. Liefert beim Verseifen 1 : 2 : 5 (COOH in 1) Xylylsäure, F. 132°. (B. **24**. 2108—16. 13/7. [20/6.] Tübingen. Chem. Inst. Univ.) HEFELMANN.

P. Crépieux, *Über aromatische Oxyketone.* NENCKI (Jpr. **23**; **25**) hatte vor 10 Jahren mit Hilfe von $ZnCl_2$ als H-Entziehungsmittel eine Reihe von Oxyketonen hergestellt aus Phenolen und aromatischen KW-stoffen. Vff. versuchte Oxyketone darzustellen, indem er als H-Entziehnngsmittel Eisessig, $ZnCl_2$ u. $POCl_3$ anwendete. Aus Resacetophenon erhielt er auf diese Weise einen Körper der Formel $C_6H_2(OH)_2(COCH_3)_2$. Der auf gleiche Weise aus Gallacetophenon entstandene Körper wies zwei Ketongruppen und eine Acetylgruppe auf: $C_6H(OH)_2(COCH_3)_2OCOCH_3$ und lieferte bei der Verseifung mit KOH die Verb. $C_6H(OH)_3(COCH_3)_2$. Bei Einw. von Eisessig u. geschm. Na-Acetat auf Propionylphenol, Resacetophenon und Gallacetophenon wurden Acetylderivate erhalten, welche indes stets eine freie (OH)-Gruppe enthielten, wenn das betr. Keton deren mehrere hatte. Auf diese Weise stellte Vf. Acetylpropiophenon, Monacetylresacetophenon u. Diacetylgallacetophenon dar. (SchwW. **29**. 255—56. [14/5.* Bern. Chem. Ges.].) HEFELMANN.

Kowalski, *Zur Kenntnis der Oxychinone.* Nach früheren Beobachtungen gehen Chinone beim Stehen mit wss. Alkalien allmählich in Lsg. u. liefern auf Säurezusatz gefärbte Ndd. Aus den Reaktionsprodd. einiger Chinone hat Vf. Oxychinone isoliert. Hydroxylierung hat also durch Oxydation mittels Luftsauerstoffes stattgefunden. Aus α-Naphtochinon erhielt Vf. Oxy-α-naphtochinon, aus Thymochinon Oxythymochinon. Aus β-Naphtochinon u. Benzochinon konnte kein kryst. Prod. erhalten werden. Ähnliche Rkk. beobachteten schon MYLIUS beim Juglon u. KORN, welcher aus $\alpha\alpha$-Dinaphtyl-β-dichinon bei längerem Stehen mit verd. Alkali an der Luft Dioxydinaphtylchinon erhielt. Während Oxynaphtochinon mit Hydroxylamin nach v. KOSTANECKI ein Oxim, Mononitrosonaphtoresorcin, liefert, verbindet sich Oxythymochinon zu *Amidooxythymochinon*, das beim Erhitzen mit konz. HCl auf 180° in Dioxythymochinon übergeführt wird. Amidooxythymochinon ist der Amidopipitzahoinsäure ähnlich, welche MYLIUS durch Einw. Hydroxylamin auf Pipitzahoinsäure (Perezon) darstellte. (SchwW. **29**. 265. [11/6*.] Bern. Chem. Ges.) HEFELM.

Eug. Lellmann u. **Rich. Just**, *Über einige Derivate des Piperidins.* Früher hatte Vf. in Gemeinschaft mit mehreren Schülern gezeigt, daſs sich Piperidin mit Brombenzol und anderen aromatischen, im Kern halogenisierten Substanzen leicht umsetzt (**87**. 521; **88**. 1116; **90**. II. 109). — 1. *Tertiäres p-Tolylpiperidin*, $CH_3.C_6H_4NC_5H_{10}$. Entsteht aus p-Bromtoluol und Piperidin. Hellgelbes Öl, ll. in A., Ä., Chlf. u. Bzl., K. 262°. — Pt-Salz: $(CH_3C_6H_4NC_5H_{10}.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. — 2. *p-Bromphenylpiperidin*, $C_6H_4BrNC_5H_{10}$, aus 3 Mol. Piperidin u. 2 Mol. p-Dibrombenzol. Schwach bräunliche Blättchen, F. 75°. Bromhydrat, derbe Krystalle. — 3. *Einwirkung von C_6Cl_6 auf Piperidin.* $^3/_5$ des Cl vom C_6Cl_6 wurden entzogen. —

4. *Verwendung des Piperidins zur Trennung und Konstitutionsbestimmung aromatischer Halogennitroverbindungen.* Erwärmt man das Nitrierungsgemisch von p-Bromtoluol mit Piperidin 1 Stunde im Wasserbade, versetzt darauf mit W. u. mit starker HCl, so wird das gebildete Nitrotolylpiperidin, $C_6H_3(CH_3)^1(NO_2)^3N^4C_5H_{10}$, gel. u. im Rückstande verbleibt das Bromnitrotoluol, $C_6H_3(CH_3)^1(NO_2)^2Br^4$, das auf diese Weise am schnellsten von $C_6H_3(CH_3)^1(NO_2)^3Br^4$ getrennt werden kann. Da Piperidin mit o- und p-Brom- u. Chlornitrobenzolen außerordentlich leicht, mit m-Verbb. sehr träge reagiert, so kann man aus der Thatsache, daß ein Halogennitrobenzol mit Piperidin sich nicht umsetzt, den Schluß ziehen, daß Br und NO_2 zu einander in der m-Stellung stehen. Man läßt einen Tropfen des Rk.-Gemisches in W. fallen, versetzt dieses mit HNO_3, Ä. u. $AgNO_3$-Lsg. u. schüttelt. Die Bromnitroverb. geht in den Ä. u. etwa gebildetes AgBr wird leicht sichtbar. — 5. *o-Amidophenylpiperidin*, $NH_2C_6H_4NC_5H_{10}$, durch Reduktion des o-Nitrophenylpiperidins mit $SnCl_2$ u. HCl. Blättchen, F. 45°, von salbeiartigem Geruch. Sn-Doppelsalz, F. 217°, swl. in konz. HCl, ll. in W., hat die Zus. $HClNH_2C_6H_4NC_5H_{10}HCl + SnCl_4$. — 6. *o-Piperidylthiocarbanilid*, $NHC_6H_5.CS.NHC_6H_4N.C_5H_{10}$, weiße Krystalle, F. 174°. (B. **24**. 2099—2104. 13/7. [20/6.] Tübingen. Chem. Inst. Univ.) HEFELMANN.

Eug. Lellmann u. **Richard Just**, *Über das Verhalten einiger Piperidinbasen gegen aromatische Halogenverbindungen.* Keine Piperidinbase erreicht das Piperidin betreffs der Reaktionsfähigkeit gegen das am aromatischen Kerne haftende Halogen. Die basischen Eigenschaften des Piperidins vermindern sich durch den Eintritt von Alkylen stets, u. zwar um so mehr, je näher letztere dem N stehen u. je größer ihr Gewicht ist. Auch die Krystallisationsfähigkeit der Derivate vermindert sich dadurch. Verss. wurden angestellt mit α-Methylpiperidin, β-Methylpiperidin, Coniin, Copellidin u. Dipiperidyl (aus Nicotin) unter Einw. von p-Chlornitrobenzol oder o-Bromnitrobenzol bei Zimmertemperatur u. von da aufsteigend bis 90°. Dipiperidyl erwies sich als zweisäurige Base stärker, als die einsäurigen; ähnlich verhalten sich auch Dimethyl- u. Diäthylamin. — 1. *o-p-Dinitrophenyl-α-methylpiperidin*, $(NO_2)_2C_6H_3.NC_5H_9.CH_3$, aus o-p-Dinitrochlorbenzol u. α-Methylpiperidin. Krystall. M. — 2. *o-p-Dinitrophenylconiin*, $(NO_2)_2C_6H_3.NC_5H_9.C_3H_7$, Krystalle, F. 42°. — 3. *p-Nitrophenyldipiperidyl*, $NO_2.C_6H_4.NC_5H_9.C_5H_9NH$, aus Dipiperidyl u. p-Chlornitrobenzol. Zähes, braunes Öl. — 4. *o-p-Dinitrophenyldipiperidyl*, $(NO_2)_2C_6H_3.NC_5H_9.C_5H_9NH$, aus Dipiperidyl u. Dinitrochlorbenzol, gelblichrote M., F. 72—76°. Pt-Salz, swl. u. kryst., $[(NO_2)_2C_6H_3.NC_5H_9.C_5H_9NH.HCl]_2PtCl_4$, Base, l. in A., Ä. u. Lg. (B. **24**. 2104—7. 13/7. [20/6.] Tübingen. Chem. Inst. Univ.) HEFELMANN.

Eug. Lellmann u. **H. Ziemssen**, *Über einige Derivate des o- und p-Toluchinolins.* 1. *p-Nitro-o-toluchinolin*, $C_6H_2(NO_2)^4(CH_3)^2.C_3H_3N^1$. Aus Nitro-o-toluidin, $C_6H_3(NO_2)^5(NH_2)^2(CH_3)^1$, mittels der SKRAUP'schen Rk. dargestellt. Krystallwarzen, F. 129°. — Salzsaures Salz: $C_6H_2(NO_2)(CH_3).C_3H_3NHCl + H_2O$, weiße Drusen. — Pt-Salz, rhombische Krystalle. — 2. *o-Toluchinolinsulfonsäure*, $C_6H_2.(SO_3H)(CH_3)^2.C_3H_3N^1 + 2H_2O$, durch Sulfonierung von 25 g Toluchinolin mit 70 g H_2SO_4 ($33^1/_3$% SO_3), swl. in k., leichter in h. W., fast unl. in A. Schm. nicht. *Ni-Salz*, $(C_{10}H_8NSO_3)_2Ni + 7^1/_2 H_2O$, grüne, sechseckige Tafeln. — 3. *Tetrahydro-o-toluchinolinsulfonsäure*, $C_6H_2(CH_3)(SO_3H).C_3H_6NH$, aus voriger Verb. durch Reduktion mit Sn u. HCl, farblose Blättchen. — 4. *p-Toluchinolinsulfonsäure*, $C_6H_2(SO_3H)(CH_3).C_3H_3N$, gelbliche Krystalle. — *Zn-Salz:* $(C_{10}H_8NSO_3)_2Zn + 4H_2O$, weiße Krystallwarzen. — 5. *Tetrahydro-p-toluchinolinsulfonsäure*, $C_6H_2(SO_3H)(CH_3).C_3H_6NH + 2H_2O$, seidenglänzende Nadeln. — 6. *o-Toluchinolin-p-sulfonsäure*, $(C_6H_2)(SO_3H)^4(CH_3)^2.C_3H_3N^1$. *Ba-Salz*, $(C_{10}H_8SO_3)_2Ba + 5H_2O$, weiße, asbestartige Nadeln. — 7. *Tetrahydro-o-toluchinolinsulfonsäure*, $C_6H_2(SO_3H)(CH_3).C_3H_6NH$, farblose Krystalle. Wss. Lsg. färbt sich mit $K_2Cr_2O_7$ braun, mit $FeCl_3$ noch einige Zeit grün. — Bei 18,8° lösen

sich in 1000 Tln. W. von der o-Toluchinolinsulfonsäure 2,5397 Tle., von der p-Säure 0,8238 Tle., von der o-Toluchinolin-p-sulfosäure 2,0239 Tle. (B. **24.** 2116—20. 13/7. [20/6.] Tübingen. Chem. Inst. d. Univ.) HEFELMANN.

Lengyel, *Ein neuer stickstoffhaltiger Körper.* Dieser von GYÖRI dargestellte Körper wurde durch die Einwirk. von NO auf Natriumäthylat gewonnen u. für denselben die Formel $C_2H_4N_4O_5Na_2.H_2O$ (?) aufgestellt. Die prachtvollen Krystalle lassen sich in gut verschlossenen Gefäfsen aufbewahren, verlieren an der Luft schnell ihr Krystallwasser u. zerfallen beim Erhitzen unter starker Explosion, welche dem Dynamit ähnliche Wirkk. hervorzurufen im stande ist; hierbei bildet sich u. a. Cyannatrium. Die Unters. wird fortgesetzt. (PP. **24.** 461. 28/6. [15/6.*] Math.-naturw. Abt. Akad. d. Wissensch. Budapest. II. Chem. Inst.) PROSKAUER.

Vincente Marcano, *Bromelin.* Ananas, die Frucht von Bromelia Ananas, enthält eine reichliche Menge eines eiweifslösenden Fermentes, vom Vf. vorläufig Bromelin genannt. Bringt man Fleisch in den Saft u. hält die M. einige Stunden auf 40—50°, so löst sich das Fleisch zu einer dicklichen Fl. auf. 450 ccm Ananassaft, mit der gleichen Menge W. verd., lösen 4 kg Fleisch auf. Dampft man die Lsg. ein, so erhält man ein braunes Pulver ohne Geschmack u. Aroma der Ananas, l. in W. zu einer trüben, fast geruch- u. geschmacklosen u. unbegrenzt haltbaren Fl. Das Prod. soll einen hohen Nährwert besitzen u. für Kranke leicht verdaulich sein. Ebenso wie das Ferment der Carica Papaya scheint Bromelin vor dem aus Schweinemagen dargestellten Pepsin als Verdauungsferment den Vorzug zu verdienen. (ApZ.; PNo. **46.** 159.) HEFELMANN.

Josiah Comegys Peacock, *Flüchtiges Öl von Aristolochia reticulata Nuttall.* Aus den käuflichen Rhizomen wurden durch Destillation mit Wasserdampf 0,61 bis 0,94, im Mittel 0,76% Rohöl gewonnen. Dasselbe besitzt goldgelbe Farbe, campherartigen Geruch u. Geschmack, trocknet langsam an der Luft, erstarrt auch bei —17° noch nicht, sondern wird nur zähflüssig, hat $D^{15.5}$. 0,9745—0,9785 u. D^{20}. 0,9719 bis 0,9758. Es mischt sich mit A., Ä., Chlf., Bzl., PAe. etc., giebt keine Aldehydreaktion u. dreht im 100 mm-Rohre 4° links. Durch fraktionierte Destillation bei vermindertem Drucke wurden 10% vom K_{43}. 74—75°, 60% vom K_{43}. 122—124°, 20% vom $K_{47,7}$. 147—150°, u. als Rückstand ein grün u. blau fluoreszierendes Öl, sowie harzige Prodd. erhalten. Die erste Fraktion vom $K_{769,6}$. 157° u. $D^{15.5}$. 0,865 hat die Zus. $C_{10}H_{16}$ u. die derselben entsprechende DD.; sie absorbiert Brom sehr lebhaft u. charakterisiert sich durch diese u. andere Eigenschaften als ein Glied der Pinengruppe von WALLACH. Die zweite Fraktion $K_{763,6}$. 211° hat nach Zus. u. DD. die Formel $C_{15}H_{25}O_2$. Durch Verseifung mit Kalihydrat entsteht daraus ein campherartiger Körper, der K. 199,5—200°, die Formel $C_{10}H_{18}O$ hat u. auch sonst dem Borneol gleicht, u. eine Säure der wahrscheinlichen Zus. $C_5H_9O_2$, die etwa bei 65° schmilzt, mit Eisenchlorid einen roten Nd. giebt u. einen unangenehmen, nicht an Valeriansäure erinnernden Geruch besitzt. Die dritte Fraktion vom $K_{763,1}$. 239—240° ist ein gelbgrünes Öl vom $D^{15.5}$. 0,9888 u. der auch durch die DD. bestätigten Formel $C_{18}H_{29}O$; es ist eine neutrale indifferente Substanz. Von dem Rückstande konnte bei stark vermindertem Drucke nur eine kleine Menge unter Zers. destilliert werden; das Prod. ist brenzlich, campherartig u. leichter als W. (AmPh. Juni 1890; PTr. [3.] **22.** Nr. 1097. 5—7.) BODLÄNDER.

L. Crismer, *Über die krystallisierten Produkte des Citronenöles und des Bergamottöles.* Citronenöl verschiedener Herkunft wurde auf dem Wasserbade bei 10 mm Druck der Dest. unterworfen; der ölige Rückstand wurde mit PAe. versetzt, bis eben eine Fällung aufzutreten begann u. darauf in der Kälte stehen gelassen. Es krystallisierte nach der Reinigung eine fast weifse, geruchlose Substanz, deren F. nach mehrfacher Umkrystallisierung 144° betrug u. der bei 240° noch nicht destil-

lierte u. sich auch nicht veränderte; er ist wl. in A., Ä. u. PAe. u. giebt mit konz. H_2SO_4 eine goldgelbe Farbe, die auf Zusatz von HNO_3 in Grün, auf Zusatz von Permanganat in Blau, dann in Grün übergeht. Die Zus. ist nach Abzug einer geringen Menge Asche der Formel $C_{10}H_{12}O_4$ entsprechend. Die gleich zusammengesetzte Hesperetin- oder Isoferulasäure hat F. 228°.

Aus den Mutterlaugen dieser Krystalle wurde nach Abdestillation der Lösungsmittel, Lösen in w. A. u. Erkalten eine krystallisierte Substanz von butterartiger Konsistenz, stark ausgeprägtem Geruche nach Citronen und F. 50° gewonnen, die in PAe. u. in Ä. ll. ist u. mit frischem Terpentinöl u. ammoniakalischer Manganoxydullsg. die früher beschriebene Braunfärbung giebt.

Aus *Bergamottöl* wurde nach Destillation unter vermindertem Drucke u. Krystallisation des Rückstandes aus PAe. ein goldgelber, in Nadeln krystallisierter Körper vom F. 184° erhalten, der im Kapillarrohre gegen 230—240° sublimiert. Der Körper enthält 65,24% C, 3,78% H u. 30,98% O u. scheint mit dem Bergapten nicht identisch zu sein. (BPar. [3.] **6**. 30—33.) Bodländer.

Physiologische Chemie.

Edwin Johanson, *Zur chemischen Kenntnis der Fruchtentwickelung von Pirus salicifolia L.* P. salicifolia, der weidenblätterige Birnbaum, entstammt Sibirien und dem Kaukasus. Vf. führte sieben Versuchsreihen in Intervallen von etwa einem halben Monate vom 15. Juli bis 12. Oktober über die Fruchtentwickelung dieses Birnwildlings aus. Betreffs der Gewichtszunahme der Früchte ergab sich keine absolute Übereinstimmung, doch aber eine gewisse Beziehung zu den Mitteln der relativen Luftfeuchtigkeit. Die analytischen Befunde hat Vf. in einer Tabelle zusammengestellt u. dieser eine zweite mit den der meteorologischen Station entnommenen Daten, umgerechnet für alle chemischen Untersuchungszeiten, beigefügt. Die Vergleichung beider Tabellen lehrt, dafs die Zahlen der letzteren für die Lufttemperatur eine Beziehung mit dem Sinken u. Steigen der unl. Trockensubstanz, der Extrakt- u. Zuckermengen der Früchte konstatieren. Multipliziert man ferner die Zahlen der relativen Feuchtigkeit mit denen der Rubrik Lufttemperatur, so ergiebt sich eine absteigende Zahlenreihe, welche, ebenso wie die Lufttemperatur, mit den aufsteigenden Werten der Gesamtextraktbestandteile u. den Zuckermengen der Trockenfrucht im umgekehrten, u. mit der unl. Trockensubstanz im direkten Verhältnisse steht. — Auch die Asche u. freie Äpfelsäure stehen in direkter Beziehung zu einander. Anfangs übersteigt erstere die Säure sehr bedeutend, darauf steigen Asche u. Säure rapid. Bald tritt ein Wechsel des Verhältnisses ein, infolge dessen die Säureproduktion überwiegt. Das Verhältnis von Asche zu Säure zeigte im Laufe der Untersuchung folgende Werte: 18,7; 5,7; 2,9; 1,8; 1,6; 2,27; 2,33. Neben diesem Verlaufe hat sich aus der Stärke Zucker gebildet; erst langsam, dann mit einem Sprunge auf weit mehr als das Doppelte, dann wieder in langsamer Entwickelung. Die Zuckerbildung hielt etwa gleichen Schritt mit der Bildung des Gesamtextraktes. Die Zahlen der unbestimmten Extraktivstoffe (Gesamtextrakt — [Äpfelsäure + Zucker]) stehen in direkter Beziehung zum Gehalte an W. Beide zeigen ein Fallen, Steigen, Fallen, zweimaliges Steigen u. abermaliges Fallen, u. zwar im umgekehrten Verhältnisse zum Stärkemehle. Letzteres wiederum hält gleichen Schritt mit der Trockensubstanz. Vom 28. Aug. bis 14. Sept. stieg, beim Wendepunkte der Reife, der Zucker von 3,7 auf 9,1, der Gesamtextrakt von 9 auf 16, die Extraktivstoffe von 4,5 auf 5,7, u. die Stärke fiel von 8,3 auf 6,5. Während Dragendorff bei reifen kultivierten Äpfeln 1,55% Stärke u. 1,17% freie Äpfelsäure fand, beträgt bei den Wildlingsbirnen der Stärkegehalt 6,55% u. der Säuregehalt 0,63%. Letzterer reicht offenbar nicht aus,

alle Stärke zu saccharifizieren. Der Zuckergehalt bei wilden u. kultivierten Baumfrüchten beträgt übereinstimmend ca. 5,5%. Die Frucht des Wildlings mit geringem Fruchtfleische war geschmacklos, ohne Aroma u. besaſs eine fade Süſsigkeit. Wie leicht erklärlich, sind die Wildlingsfrüchte für die Erhaltung der Art in rauhen Klimaten ungleich geeigneter, als die äuſseren Einflüssen weniger Widerstand leistenden kultivierten Früchte. (ApZ. **6.** 370—71.) HEFELMANN.

Kobert, *Parahämoglobin.* Dasselbe entsteht durch Entziehung von O aus dem Blutfarbstoffe u. läſst sich durch Filtrieren von den flüssigen Blutanteilen trennen. Man kann den Körper bei forensichen Unterss. benutzen. (PP. **24.** 466—67. 28/6.) PROSKAUER.

M. Nencki, *Methylmerkaptan im menschlichen Harn nach Genuſs von Spargel.* Nachdem Vf. in Gemeinschaft mit SIEBER (**90.** I. 600) das Methylmerkaptan als Prod. der Eiweiſsfäulnis verschiedentlich angetroffen hatte, untersuchte derselbe mittels des l. c. angegebenen Verfahrens den Harn von Menschen, welche eine groſse Menge Spargel verzehrt hatten. Es stellte sich in der That heraus, daſs das Methylmerkaptan als Ursache des charakteristischen Geruches der Spargelharne anzusehen sei. (Med.-Chir. Rundsch.; PCH. **32.** 421. 16/7.) PROSKAUER.

Adolf Schlesinger, *Zur Kenntnis der diastatischen Wirkung des menschlichen Speichels, nebst einem kurzen Abriſs der Geschichte dieses Gegenstandes.* Der vorliegende erste Teil der Arbeit enthält nur geschichtliche Angaben u. Litteraturnachweise. (VAr. **125.** 146—81. 14/7.) SACHSSE.

J. Munk, *Die Folgen lange fortgesetzter eiweiſsarmer Nahrung.* SALKOWSKI u. MUNK haben gezeigt, daſs Tiere bei erhöhten Gaben von N-freier Nahrung sich mit geringeren Mengen von Eiweiſs im N-Gleichgewichte erhalten können. KUMAGAWE u. HIRSCHFELD hatten dies auch für den Menschen an Selbstversuchen bestätigt. Ob dies aber auch für die Dauer unbeschadet der Gesundheit und Leistungsfähigkeit möglich ist, war noch nicht geprüft. Vf. zeigt nun durch Verss. an Hunden, daſs eine sonst ausreichende, aber eiweiſsarme Nahrung nach einer Reihe von Wochen zur Beeinträchtigung der Verdauung und Resorption aller Nährsubstanzen führt, besonders der Fette, auch bei mäſsigen Fettgaben. Die eiweiſsarme Kost dürfte nicht genügend Eiweiſsmaterial zur Regeneration des Protoplasmas der Verdauungsdrüsen bieten, daher allmählich die Sekretionsgröſse der Verdauungssäfte sinkt. (CPh. **5.** 202—3. 4/7.) SACHSSE.

Alfred Mallèvre, *Der Einfluſs der als Gärungsprodukt der Cellulose gebildeten Essigsäure auf den Gaswechsel.* Nach TAPPEINER's Vorgang berechnen HENNEBERG u. STOHMANN, daſs bei der Lsg. von 100 g Cellulose die Gärungsprodd. in folgenden Mengen auftreten: 33,5 g CO_2, 4,7 g Sumpfgas, 33,6 g Essigsäure u. 33,6 g Buttersäure. Die flüchtigen Fettsäuren repräsentieren noch 74% der Spannkraft der Cellulose. Bezüglich der Buttersäure hat bereits MUNK (**90.** I. 172) den Einfluſs auf den Gaswechsel geprüft u. gefunden, daſs sie N-freies Material erspart. Nach den Verss. des Vfs. an Kaninchen, die in derselben Weise wie die MUNK'schen angestellt werden, wirkt nur ein Teil des Energievorrates der verbrannten Essigsäure Körpermaterial sparend, so daſs, mit anderen Worten ausgedrückt, Essigsäure Körpermaterial nicht isodynamisch zu vertreten vermag. Faſst man die Resultate der Unterss. zusammen, welche über die Hauptprodd. der Cellulosegärung, die Essigsäure u. Buttersäure gemacht sind, so ergiebt sich, daſs diese zwei Fettsäuren zwar N-freies Körpermaterial sparen, daſs aber nur ein nicht näher bestimmter Teil ihrer Spannkraft dem Organismus nutzbar wird, u. daſs in dieser Hinsicht die Essigsäure unter der Buttersäure steht. Andererseits hat WEISKE gefunden, daſs die Essigsäure keine eiweiſssparende Wirkung besitzt. Aus alledem darf man wohl schlieſsen, daſs der Wert der Cellulose als Nährstoff beträchtlich unter demjenigen ihres Vorrates an Spannkraft steht,

also auch unter dem der anderen Kohlehydrate. Die Berechnungsart von HENNEBERG u. STOHMANN läſst Momente bei Seite, welche doch nicht ohne Bedeutung sind, u. diese Autoren haben der Cellulose einen zu hohen Nährwert zugeschrieben. (PAr. **49**. 460—77. 13/6.) SACHSSE.

N. Zuntz, *Die Verdauung und der Nährwert der Cellulose.* Die Arbeit von MALLÈVRE (s. vorst. Referat) ist schon seit längerer Zeit abgeschlossen, woraus sich erklärt, daſs derselbe auf neuerdings erschienene Arbeiten von LEHMANN (**91**. I. 633), VOGEL, HENNEBERG u. PFEIFFER nicht Rücksicht nehmen konnte. Die Göttinger Verss. haben keinen oder doch nur geringen Unterschied in der Nährwirkung der Cellulose u. der anderen, in Form von Zucker resorbierbaren Kohlehydrate ergeben. WOLFF dagegen findet die Rohfaser für das Arbeitspferd entschieden minderwertig oder geradezu wertlos, u. im Sinne einer entschiedenen Minderwertigkeit der Rohfaser sprechen auch die Beobachtungen, welche Vf. u. seine Mitarbeiter am Pferde gemacht haben. Vf. macht zur Erklärung dieser Widersprüche auf den verschiedenen Verdauungsvorgang bei den Wiederkäuern u. den Pferden aufmerksam. Im Gegensatze zu den Verhältnissen beim Pferde wird bei den Wiederkäuern ein groſser Teil der Rohfaser schon in den Vormägen gelöst. Während des langen Verweilens der Speisen in diesen findet eine intensive Gärung statt, wobei aber nicht nur viel Rohfaser gelöst wird, sondern selbstverständlich neben dieser auch andere Kohlehydrate zum Teil analoge Spaltungen erfahren. Die Existenz der Vormägen hat demgemäſs einerseits den Vorteil, durch frühzeitige Eröffnung der Zellmembranen deren Inhalt den Verdauungssäften zugänglich zu machen, andererseits aber den Nachteil, daſs viel wertvolles Nährmaterial durch die Gärungsprozesse zerstört oder doch minderwertig gemacht wird. Da TAPPEINER nachgewiesen hat, daſs Stärke u. Zucker bei Ggw. der charakteristischen Mikroben dieselbe Zers. wie die Rohfaser erleiden u. so letztere vor dem Angriffe der Gärungserreger schützen, folgert er mit Recht, daſs die Celluloseverdauung bei übermäſsiger Zufuhr von l. Kohlehydraten notleidet, und erklärt so ganz naturgemäſs die durch letztere, bei Wiederkäuern namentlich, hervorgerufene Verdauungsdepression. In dem Gesagten liegt aber auch die Erklärung der scheinbaren Gleichwertigkeit von Cellulose u. Stärke beim Wiederkäuer. Es hat nicht etwa die Cellulose wirklich den Nährwert der Stärke, sondern die letztere, resp. Zucker, werden, weil sie statt der Cellulose vergären, entwertet, sie gehen zum Teil als Sumpfgas u. organische Säure verloren.

Die gewonnenen Gesichtspunkte scheinen geeignet zur Beurteilung der rationellen Ernährung der beiden Kategorien unserer Nutztiere. Das Pferd ist wenig geeignet, Nahrungsmittel zu verwerten, welche die Hauptmasse ihrer Nährstoffe in zähen, durch das Kauen nicht zu sprengenden Cellulosehüllen eingeschlossen enthalten, für den Wiederkäuer ist dagegen eine derartige Nahrung die naturgemäſse. Giebt man ihm die Nährstoffe pur, so verwüstet er einen groſsen Teil derselben durch die für die Aufschlieſsung der Cellulose bestimmten Gärungsprozesse, u. dabei kommt die Lsg. der nebenbei vorhandenen Cellulose selbst zu kurz. Im Gegensatze zu der Wirkung freier Kohlehydrate werden Eiweiſskörper die Lsg. der Cellulose fördern, u. diese Förderung mag wohl den Verlust durch partielle Spaltung auf dem Wege der Fäulnis reichlich kompensieren. Ganz ohne Verlust dürfte nur ein Zusatz von Fett zur Nahrung des Wiederkäuers zur Geltung kommen. Eine bessere Verwertung der Stärke, resp. des Zuckers kann man beim Pferde erwarten, dessen Dünndarm die pur zugeführte Stärke wohl gröſstenteils resorbieren dürfte, so daſs nur wenig davon der Schädigung durch die Gärungen im Blind- u. Dünndarme ausgesetzt wird. Dort, wo beim Pferde die Cellulose verdaut wird, ist die Stärke bereits resorbiert u. kann daher der Cellulose die Gärungserreger nicht mehr streitig machen. (PAr. **49**. 477—83. 13/6.) SACHSSE.

Fritz Strassmann, *Der Nährwert und die Ausscheidung des Alkohols.* Vf. hat

längere Zeit hindurch zwei Gruppen junger Hunde eines Wurfes mit demselben Futter genährt, von denen die eine bestimmte Quantitäten A. erhielt, die andere nicht. Nach dem Tode wurde das Gewicht der einzelnen Organe bestimmt und der gesamte Fettgehalt des Körpers festgestellt, um zu entscheiden, ob derselbe bei den mit A. behandelten Tieren gröfser war, als bei den Kontrollhunden. Das rein gewonnene Fett betrug beim Spiritushunde 124,3, bei dem anderen 97,5 g. Es ergab sich also das auffallende Resultat, dafs das erheblich kleinere Tier (der Spiritushund), das zudem in den letzten Tagen durch Hunger u. Krankheit einen viel gröfseren Verlust an Körpersubstanz erlitten hatte, infolge des Alkoholzusatzes zu seinem Futter immer noch beträchtlich mehr Fett besafs, als das gröfsere, gesunde, durch einen einzigen Hungertag nur wenig herabgekommene, aber ohne A. ernährte Tier. Der Spiritushund war übrigens niemals betrunken, aufser an einem einzigen Tage, an dem er seine Alkoholration nicht wie sonst mit seinem Futter vermischt, sondern rein, per Schlundsonde, erhalten hatte. Auch ein zweiter Versuch zeigte wieder einen ungemein gröfseren Mehransatz von Fett unter dem Einflusse regelmäfsiger Alkoholzugabe zum Futter. Dagegen ergiebt die Beobachtung der allgemeinen Gewichtszunahme, dafs dieselbe bei den mit A. behandelten Tieren nur so weit die des Kontrolltieres übertrifft, als es dem erhöhten Fettansatze knapp entspricht. Bemerkenswert ist ferner die Steigerung des relativen Gewichtes, das vor allem die Leber, nicht ganz in dem gleichen Mafse Nieren u. Pankreas bei den Alkoholtieren zeigen. Es dürfte von Interesse sein, durch Untersuchung geeigneter Leichen festzustellen, ob die stärkere Zunahme der grofsen Unterleibsdrüsen bei Alkoholisten in der That eine gesetzmäfsige Erscheinung darstellt.

Durch anderweite Unterss. ist festgestellt, dafs die Oxydationsvorgänge im Körper unter dem Einflusse eingeführten Alkohols kaum eine Steigerung erfahren. Es wäre hieraus zu schliefsen, dafs der A. als Nährmittel betrachtet werden kann, da er andere Substanzen vor der Verbrennung schützt, wenn sicher feststände, dafs er selbst im Körper verbrennt, dafs er denselben nicht wieder unversehrt verläfst. Nach den Unterss. Bodländer's werden beim Hunde durchschnittlich nur 1,576 % durch die Nieren u. beim Menschen 1,177, resp. 1,598 % durch die Lungen abgeschieden. Das erstere Resultat ist zuverlässig, das letztere stellt Vf. in Frage u. giebt auf Grund eigener Verss. 5—6 % als die Gesamtmenge des durch die Atmung entfernten Alkohols an. Ein weiterer Versuch sollte entscheiden, ob etwa unter dem Einflusse erhöhter Atemthätigkeit der eingeführte A. schneller durch die Lungen entfernt wird, u. ob sich so vielleicht die bekannte stärkere Widerstandsfähigkeit gegen Alkoholvergiftung unter dem Einflusse gleichzeitiger körperlicher Anstrengung erklärt. In der That zeigte sich, dafs eine Steigerung der Atemthätigkeit, wie sie einer mittleren Marschthätigkeit entspricht, eine ganz wesentliche Vermehrung des unverändert ausgeatmeten A. hervorbringt. Dieses Resultat ändert indes doch nichts an der Thatsache, dafs der weit überwiegende Teil im Körper verbrannt wird, u. dafs somit der A. in geringen Dosen sich wie ein Nährmittel verhält. Dem Satze Bodländer's, dafs unter gewöhnlichen Umständen 95 % mindestens des eingeführten A. dem Körper zu gute kommen, tritt daher Vf. mit der Modifikation bei, dafs statt 95 % etwa die Zahl 90 gesetzt wird. (PAr. **49**. 315—30. 13/6.) Sachsse.

Leo Liebermann, *Die chemischen Prozesse in der Magenschleimhaut.* Die Magenschleimhaut enthält einen nucleïnähnlichen, aus einem Eiweifskörper u. Lecithin bestehenden Stoffe, welcher wahrscheinlich die Substanz der Zellkerne der Magenschleimhaut bildet. Zur Isolierung dieses Stoffes kann man die Verdauungsmethode benutzen. Derselbe stellt Körnchen dar, welche sich mit den in der mikr. Technik gebräuchlichen Injektionsmitteln ebenso lebhaft färben, wie die Zellkerne, u. in W., verd. Säuren, A. u. Ä. so gut wie unl. sind u. durch Magensaft nicht verdaut werden, wie schon aus der Darst. folgt. Legt man die Substanz jedoch auf feuchtes, blaues

Lackmus, so rötet sie dieses intensiv u. ist daher doch in W. spurenweise l. oder giebt an dieses ein l. Zersetzungsprod. ab, so daſs sie sich in dieser Beziehung wie das Lecithin selbst verhält. In Lsgg. von ätzenden u. kohlens. Alkalien quillt die Substanz u. liefert eine kaum filtrierbare Fl., beim Kochen mit Sodalsg. wird sie bis auf einen kaum merkbaren Rest aufgelöst. Bei längerem Kochen mit A. geht Lecithin in Lsg., während ein Eiweiſskörper zurückbleibt, beide Körper sind nicht bloſs mit einander gemischt, sondern in wirklicher chemischer Verb.

Wenn man auch die Bildung der freien HCl des Magensaftes erklären kann, so bleibt es doch unerklärt, warum die freie HCl den Weg nach der Oberfläche der Magenschleimhaut, das aus der Zers. der Chloride entstehende Alkali aber den Weg nach dem Blutstrome einschlägt. Dieses Rätsel findet eine sehr einfache Lsg. in der Annahme, daſs in den Zellen der Magenschleimhaut ein Körper enthalten ist, welcher das frei gewordene Alkali zeitweilig zu binden vermag, wie derselbe in dem Lecithinalbumin oder kürzer, *Lecithalbumin*, vorliegt. Letzteres bildet mit Sodalsg. eine nicht diffusionsfähige kolloidale Lecithalbuminnatronverb. Wird aber in diese nicht filtrierbare Fl. CO_2 eingeleitet, so filtriert sie auch ohne Druck u. das Filtrat enthält dann nicht nur kohlensaures Natron, sondern auch etwas organische Substanz. Auch im unveränderten Zustande kommt der Magenschleimhaut die Fähigkeit zu, das Natron des Natroncarbonates zu binden u. es an CO_2 wieder abzugeben. Man kann also sagen, daſs, wenn bei der Bild. freier HCl aus NaCl Natron oder Natroncarbonat entsteht, dieses durch die in den Zellen der Magenschleimhaut nachgewiesene saure Substanz, das Lecithalbumin, gebunden u. seiner Diffusionsfähigkeit beraubt wird, während kein Hindernis für den Durchtritt des anderen Spaltungsprod. der freien HCl zu erkennen ist. Die freie HCl bildet sich in der Gewebsfl., welche die Magenschleimhaut durchtränkt zum groſsen Teile bei der Einw. der bei der normalen Oxydation entstehenden CO_2 auf Chlornatrium. Je nach dem Zustande, in welchem sich die Magenschleimhaut befindet, werden die chemischen Vorgänge in ihr verschieden sein u. sich etwa folgendermaſsen gestalten: 1. Bei der Ruhe. Die CO_2, welche sich in geringer Menge bildet, zers. eine ihrer Menge entsprechende Menge NaCl unter Bild. von HCl u. Na-Carbonat, erstere diffundiert rasch, so daſs man die Sekretion einer minimalen Menge freier HCl auch während des Ruhezustandes der Magenschleimhaut annehmen muſs. 2. Während des Reizzustandes der Verdauung. Die Magenschleimhaut wird reich an Blut u. es bildet sich eine groſse Menge CO_2. Ihre Massenwirkung äuſsert sich in der Bild. einer relativ groſsen Menge von HCl. Diese diffundiert nach allen Seiten u. ihr Durchtritt zur Oberfläche der Magenschleimhaut wird durch die Kontraktion der Muskeln dieser Schleimhaut erleichtert. Das abgespaltene Natron wird von dem Lecithalbumin gebunden. 3. Bei Abnahme des Reizes, nach der Verdauung. Der Blutgehalt der Schleimhaut nimmt ab. Die sich weiter bildende CO_2 zers. langsam die Lecithalbuminnatronverb. Es entsteht Na-Carbonat, welches leicht diffusibel ist u. mit dem Blutstrome weggeführt wird, aber auch auf die Schleimhautoberfläche gelangen kann. Eine ausgiebige Einw. der CO_2 auf die kolloidale Lecithin-Albumin-Natronverb. wird übrigens durch die starke Quellung des Körpers verhindert u. wird sich mehr auf die Oberfläche der gequollenen Zellbestandteile beschränken müssen. Was das Schicksal des Na-Carbonates betrifft, so hat man anzunehmen, daſs es, mit dem Blutstrome weggeführt, die Ursache der im Gefolge der Magenabsonderung auftretenden Abnahme der sauren Reaktion des Harnes wird. (PAr. **50**. 25—54. 25/6. [April.] Budapest.)
SACHSSE.

Leo Liebermann, *Das chemische Verhalten des Nierenparenchyms.* Aus dem Nierenparenchym läſst sich ebenfalls Lecithalbumin (s. das vorausgehende Referat) darstellen. Übergieſst man dasselbe mit einer intensiv alkal. reagierenden, einen geringen Überschuſs von Natron enthaltenden Lsg. von harnsaurem Natron, so erhält

man ein intensiv saures Filtrat. Dasselbe ist der Fall bei Anwendung einer Lsg. von Na_2HPO_4. Die Rückstände auf dem Filter sind in beiden Fällen stark alkal. Das Vorkommen des Lecithalbumins im Nierengewebe würde nach diesen Beobachtungen die Abscheidung des sauren Harnes aus der alkal. Blutflüssigkeit auf einfache Weise erklären. Der trübe, alkalische Harn der Pflanzenfresser wäre nach dieser Auffassung darum von solcher Beschaffenheit, weil das Lecithalbumin der harnfiltrierenden Schichten nicht ausreicht, um die große Menge von Alkali zu binden oder alkalisch reagierende Salze zu zers., welche bei Pflanzenkost im Organismus entstehen. (PAr. **50**. 55—56. 25/6. [April.] Budapest.) SACHSSE.

A. Löwy, *Zur Kritik der im Zuntz'schen Laboratorium geübten Methode der Respirationsversuche am Menschen.* Die zahlreichen Verss., welche Vf. nach dem ZUNTZ-GEPPERT'schen Verfahren über den Respirationsprozeß am Menschen angestellt hat, haben denselben überzeugt, daß hierbei der Atmungsvorgang nicht merklich beeinflußt wird. Wenn dies nun auch als richtig gelten kann für alle die Verhältnisse, unter denen die Respiration in den gewöhnlichen Grenzen vor sich ging, so mochte doch möglicher Weise eine Behinderung für die Atmung da eintreten, wo diese in verstärktem Maße ablief, also z. B. bei Arbeitsverss., u. dadurch konnte event. die Höhe des O-Verbrauches eine abnorme werden. Vf. hat daher auf den Rat von ZUNTZ Verss. mit Rücksicht auf diesen Gesichtspunkt unternommen, welche ergeben haben, daß die in Gebrauch genommene Methode der Unters. der Atmung die natürlichen Verhältnisse in der möglichst vollkommenen Weise wieder giebt, u. daß Differenzen in den Resultaten solcher am Menschen angestellter Verss. gegenüber den an Tieren gewonnenen nicht als durch die Methode bedingt anzusehen, sondern der verschiedenen Natur beider zuzuschreiben sind. (PAr. **49**. 492—98. 13/6. Berlin. Tierphysiol. Lab. d. landw. Hochsch.) SACHSSE.

Albin Köttnitz, *Peptonurie bei Masern.* Peptonurie war von PACANOWSKI, entgegen den Angaben von JACKSCH bei verschiedenen akuten Infektionskrankheiten beobachtet worden, bei Masern dagegen nicht. Es ist nun auffallend, daß die Masern den übrigen akuten Infektionskrankheiten gegenüber eine Sonderstellung einnehmen sollen, da doch die Bedingungen der Peptonurie hier wie dort gegeben sind. Eine Masernepidemie gab Vf. Gelegenheit, Unterss. anzustellen, bei denen sich sein Augenmerk nicht nur auf Pepton, sondern auch auf Propepton, das nach LÖB einen häufigen Bestandteil im Harn Masernkranker bilden soll u. auf Indigrot richtete. Es ist nun Vf. in keinem Falle gelungen, Propeptonurie aufzufinden, so daß derselbe JACKSCH beistimmen muß. Die ROSENBACH'sche Rk. auf Indigrot konnte in manchen Fällen beobachtet werden. Es ließen sich schließlich nach dem Kochen unter Salpetersäurezusatz durch Chlf. verschiedene rote Farbstoffe ausschütteln, darunter einigemal solche, die dem Indigrot glichen. Bei fast allen Fällen, darunter vier unkomplizierte, gelang es zumal im Floritionsstadium, Peptonurie festzustellen. So verlaufen wohl alle akuten Infektionskrankheiten mit Peptonurie. Dieselbe tritt überall da auf, wo Eiweißelemente zum Zerfalle u. zur Resorption gelangen, überall da, wo Pepton auf anderem Wege als dem der Verdauung in die Blutbahn gelangt. In der Peptonurie dokumentiert sich sich das Bestreben des Organismus, tote, zum Fremdkörper gewordene Eiweißelemente zu eliminieren. Bei den akuten Infektionskrankheiten sind die Bedingungen, die zur Peptonurie führen, Geschwürsbildungen, Alterationen u. Veränderungen wichtiger Organe vorhanden, außerdem können Toxalbumine in die Blutbahn gelangen u. so direkt die Veranlassung zur Peptonurie werden. Die vielen Widersprüche zwischen den Angaben der einzelnen Autoren erklären sich aus den Schwierigkeiten der Analyse. Verunreinigungen der verschiedensten Art beeinträchtigen im Einzelfalle mehr oder weniger die Schärfe der Rk. (Cm. 1891. 513—15. 11/7.) SACHSSE.

Leo Liebermann, *Der Phosphorsäuregehalt des Pferdeharns unter physiologischen und pathologischen Verhältnissen.* Die in 24 Stunden bei gesunden Pferden ausgeschiedene Menge P_2O_5 beträgt im Mittel (7 Pferde) 0,2867 g und das prozentische Verhältnis im Mittel (9 Pferde) 0,0098°/₀. Die 24stündige Harnmenge im Mittel 3331 ccm. Die in 24 Stunden bei zuchtlahmen Pferden (Zuchtlähme ist eine auf Infektion beruhende Art von Myelitis) ausgeschiedene P_2O_5-Menge beträgt im Mittel aus 26 Bestimmungen an 20 zuchtlahmen Pferden 0,629 g oder 0,018 °/₀. Diese Steigerung findet man indes nicht in allen Fällen. Zwischen den Mittelzahlen der 24stündigen Harnmengen gesunder und zuchtlahmer Pferde findet sich kein wesentlicher Unterschied, woraus man schliefsen mufs, dafs die Zunahme an Phosphorsäure nicht daher rührt, dafs sie etwa bei gröfserer Flüssigkeitsentleerung aus den Geweben gewissermafsen vollkommen ausgewaschen wird, sondern dafs sie ihre Entstehung thatsächlich einem erhöhten Stoffwechsel verdankt. Harne von Pferden, die an anderen Krankheiten litten, wiesen, bis auf einen Fall von Meningitis, einen niedrigeren prozentischen Gehalt an P_2O_5 auf als normal. Am Tage des Belegens sind Harnmenge, Harnstoff und Phosphorsäure gegen den vorhergehenden Tag aufserordentlich vermehrt, während das D. des Harnes kaum nennenswert abgenommen hat. Die P_2O_5 hat etwa sechsmal stärker zugenommen als der Harnstoff. (PAr. **50.** 57—66. 25/6. Budapest.) SACHSSE.

Rudenko, *Verhalten des neutralen Schwefels bei Stoffwechselstörungen u. dessen Oxydation im tierischen Organismus.* Der Harn enthält nicht allein Schwefelsäure (präformierte und Ätherschwefelsäure), sondern auch eine organische schwefelhaltige Substanz, den sogen. neutralen Schwefel. Unsere Kenntnisse über diesen sogen. neutralen Schwefel, sowie über die Bedingungen seines Enstehens u. Verhaltens in den Geweben sind noch ziemlich mangelhafte und nicht von Widersprüchen frei und Vf. wurde deshalb von SALKOWSKI zu weiteren Verss. veranlafst, namentlich mit Rücksicht auf die Frage, ob die nicht völlig oxydierten, aus dem Organismus des Hundes ausgeschiedenen Schwefelprodd. in demselben Organismus weiter oxydierbar seien. Bei der Darst. dieser Prodd. wurden freilich keine reinen Präparate erhalten, und aufserdem war die Beimengung von Harnstoff noch sehr erheblich u. zwar so, dafs das Verhältnis zwischen dem neutralen Schwefel u. Stickstoff beinahe dasselbe war wie im normalen Harne. Indes war die Substanz frei von schwefelsauren Salzen und bewirkte beim Hunde keine merklichen Störungen des normalen Stoffwechsels. Nachdem das Tier mit einem aus Fleisch u. Schmalz bestehenden Futter ins Stickstoffgleichgewicht gebracht war, erhielt es mit diesem Futter eine bestimmte Menge der schwefel- und harnstoffhaltigen Substanz und zwar in zwei Perioden, die durch eine Beobachtungszeit der Wirkung der ersten Periode unterbrochen war. Die Resultate beider Fütterungsperioden waren ganz verschiedene. In der ersten war die ganze überschüssig ausgeführte Menge Schwefel fast gleich der überschüssig eingeführte Menge und zwar in Form des neutralen Schwefels, während in der zweiten Periode fast die ganze überschüssige Menge in Gestalt des sauren Schwefels ausgeschieden wurde. Das Resultat war ein solches, als wenn man es mit zwei verschiedenen Stoffen zu thun gehabt hätte. Es ist jedoch kaum möglich, einen Unterschied in der Beschaffenheit des Stoffes anzunehmen, denn die Behandlung des Harns war immer dieselbe, und der Harn wurde von demselben Hunde entnommen. Richtiger ist es, anzunehmen, dafs eine gewisse Veränderung in der Oxydationsfähigkeit des Organismus selbst stattgefunden hat, deren nähere Erklärung nicht leicht zu finden ist. Die Ausscheidung des neutralen Schwefels aus dem Organismus geschieht viel langsamer als die des entstandenen sauren Schwefels; man mufs deshalb bei Unterss. über die Metamorphose der S-Verbb. im Körper die einzelnen Versuchsperioden von genügend langer Dauer wählen. (VAr. **125.** 102—14. 14/7. Berlin. Chem. Lab. d. pathol. Inst.) SACHSSE.

A. Macfadien, M. Nencki und **N. Sieber**, *Die chemischen Prozesse im Dünndarme.* Vff. untersuchten den Dünndarminhalt einer 62jährigen Frau, welcher an der Grenze zwischen Dünn- u. Dickdarm ein Anus präternaturalis hatte gebildet werden müssen. Die Kranke erhielt fünf Mahlzeiten, gemischte Kost. Der abfliefsende Inhalt enthielt bei vorwiegend animalischer Nahrung 5%, bei vorwiegend vegetabilischer Nahrung 10% Trockenrückstand. Prüfungen über die Zeitdauer von einer Nahrungsaufnahme bis zur Entleerung aus dem Dünndarm ergaben bei 200 g grünen Erbsen den Beginn der Entleerung nach $5^1/_4$, resp. $2^1/_4$ Stunden, das Ende der Entleerung nach 23, resp. 14 Stunden. Salol, zu 2 g genommen, liefs sich nach 2 Stdn. nachweisen, zuletzt noch nach 11 Stunden, resp. 16 Stunden. Der Inhalt war dünnflüssig bis dicklich von Salbenkonsistenz und durch Bilirubin gelb bis gelbbraun gefärbt, in der Regel fast geruchlos. Er enthielt Muskelfasern, Detritusmassen, Pigmentkörner, amorphe Eiweifs-, Mucin- u. Gallensäureflocken, Pflanzenfasern, Stärkekörner und zahlreiche Bakterien. Die Rk. war, aufser zweimal nach Erbsenmus, sonst stets sauer, im Mittel entsprechend 1‰ Essigsäure. Das Filtrat enthielt an 1% in der Hitze koagulierbares Eiweifs, Mucin, Peptone, Dextrin, 0,3—4,75% Zucker, Milchsäure, darunter vorwiegend optisch inaktive Gärungsmilchsäure, weniger optisch aktive Paramilchsäure. Hoher Zuckergehalt fand sich bei hoher Acidität = 0,21%. Bei Ernährung mit Fleisch, Eiern, Pepton und Milchreis enthielt der Trockenrückstand 5,39—6,78% N neben 8,5% unorganischer Salze und ebensoviel Fett und in Ä. l. Stoffe, 45% Kohlehydrate und nur in A. lösl. Stoffe, Leucin, Tyrosin, Phenol, Skatol, fehlten; nach dem Geruche liefsen sich wenigstens gelegentlich Spuren von Indol nachweisen, ebenso von H_2S, aber kein Methylmerkaptan, im Harne liefs sich wenigstens an einzelnen Tagen Indigo nachweisen. Amidosäuren fehlten.

Kulturen der Bakterien auf Rollplatten bis zur 5. und 6. Verdünnung ergaben bei Fleischkost vier Stäbchen u. zwei Kokkenarten, eine Hefenart u. einen Schimmelpilz, bei Genufs von Erbsenmufs drei Kokken, drei Stäbchen u. Hefenarten, die teils aerobisch, teils anaerobisch in Kulturen gewonnen waren. Als Patientin wieder einen Monat lang vorwiegend Fleischkost genossen, traten wieder andere Bakterien in den Vordergrund. Die Bacillen und Kokken des Dünndarminhaltes sind sonach obenan von der Kost abhängig. Aus den chemischen und bakteriologischen Unterss. ergab sich übereinstimmend, dafs unter normalen Verhältnissen im menschlichen Dünndarme das Eiweifs in der Regel gar nicht oder ausnahmsweise in ganz geringer Menge zersetzt wird. Die im Dünndarme befindlichen Mikroben zers. vorzugsweise die Kohlehydrate unter Bildung von Äthylalkohol, der beiden Milchsäuren, Essigsäure und Bernsteinsäure. Das Eiweifs wird nur im Dickdarme zersetzt, zugleich damit beginnt auch die Entwickelung von H_2S. Im Dünndarme werden unter der Einw. der die Kohlehydrate zers. Bakterien grofse Mengen von organischen Säuren gebildet. Die Asche des festen Rückstandes ergab bei Fleischkost 39,54% der Basen an Mineralsäuren gebunden, 60,46% unorganische Säuren, bei Erbsenmus 19,9% der Basen an Mineralsäuren, 80,1% an organischen Säuren gebunden. Zu der Bindung dieser reichlichen Mengen von organischen Säuren bis auf einen geringen Rest mufs die Darmschleimhaut grofse Mengen von Alkalien abgeben. Die Abgabe des Alkali an den Speisebrei ist gewifs eine wichtige Funktion der Darmmucosa u. eine richtige Neutralisation des sauren Dünndarminhaltes von wesentlicher Bedeutung für die normale Dünndarmverdauung. Umgekehrt würde eine alkal. Rk. des Dünndarminhaltes faulige Zers. zur Folge haben. Die wenn auch geringe Acidität des Dünndarminhaltes läfst die Pankreasverdauung zu, sie verhütet aber die Bildung der bei alkal. Rk. im Reagensglase auftretenden nächsten Zerfallprodd. der Eiweifskörper, Leucin und Tyrosin. Sie verhindert nicht nur die Eiweifsfäulnis, sondern hemmt auch die Zers. der Kohlehydrate. — Eine Prüfung der Eiweifsbilanz ergab, dafs die Patientin bei Ausschlufs der Resorption im Dickdarme von 70,74 g Eiweifs nur 14,25% un-

resorbiert liefs. Die Kohlehydrate wurden nicht in dem Maſse resorbiert, zugleich in erheblichem Maſse durch die Gärungsmikroben zers.

Die von PASTEUR aufgeworfene Frage, ob die Wirbeltiere ohne Mikroben ihre Nahrung verwerten können, welche PASTEUR verneint hat, wird von Vff. bejahend beantwortet. Die im Dünndarme gebildeten Prodd.: die beiden Milchsäuren, Essigsäure, Bernsteinsäure, CO_2, A. u. H sind gewiſs nicht für den Unterhalt des Lebens notwendig. Die Produkte der Eiweiſsfäulnis im Dickdarme, Indol, Skatol, Phenol, Milchsäuren, flüchtige Fettsäuren, aromatische Säuren, daneben NH_3 und organische Basen, ferner die Gase: CO_2, H, CH_4, H_2S u. Methylmerkaptan sind keine Nahrungsmittel. Trotz des erheblichen Eiweiſsverlustes und des Entganges anderer Nährstoffe konnte die Patientin sicher nicht nur Eiweiſs ansetzen, sondern auch von einem N-Umsatze von 8,5 g in 48 Tagen auf etwa 20 g sich erheben und von dem Gewichte von 40 kg sich innerhalb 6 Monaten erholen. (CPh. **5**. 199—201. 4/7.) SACHSSE.

B. K. Rachford, *Der Einfluſs der Galle auf die fettspaltenden Eigenschaften des Pankreassaftes.* Die fettspaltende Wirkung des Pankreas wurde vom Vf. in folgender Weise untersucht: Mit 0,25°/₀ ig. Sodalsg. giebt ein Öltropfen um so schneller eine Emulsion, je gröſser der Gehalt des Öles an freien Fettsäuren ist. Wird nun Öl mit Pankreassaft versetzt, so ist das Öl um so früher emulsionsfähig, je schneller das fettspaltende Enzym des Saftes gewirkt hat. Der zu den Versuchen benutzte Pankreassaft rührte aus Fisteln her, die Vf. bei Kaninchen angelegt hatte. Es zeigte sich, daſs Zusatz von Kaninchengalle die fettspaltende Fähigkeit des Saftes bedeutend vergröſsert, während Hinzufügung von $^1/_4$ °/₀ ig. HCl sie verlangsamt. Wird gleichzeitig Galle u. HCl zugesetzt, so ist die Fettspaltung noch mehr verstärkt, als bei alleinigem Zusatze von Galle. Ähnlich wie letztere verhält sich eine 3°/₀ ige Lsg. von glykocholsaurem Natron, doch wirkt sie schwächer. Wird Pankreassaft mit 5 Tln. $^1/_4$ °/₀ ig. Sodalsg. verdünnt, so verlangsamt sich die Fettzerlegung bedeutend. Vf. schlieſst aus seinen Verss., daſs im Duodenum die günstigsten Bedingungen für die Fettzerlegung gegeben seien, während eine Emulsion hier nicht zu stande kommen könne. In den tieferen Abschnitten des Dünndarmes sei das Umgekehrte der Fall. In der begünstigenden Wirkung, welche die Galle auf die fettzerlegende Funktion des Bauchspeichels übt, sieht Vf. die Ursache der fast allgemein der Galle zugeschriebenen Bedeutung für die Fettresorption. (CPh. **5**. 196. 4/7.) SACHSSE.

George Katzenstein, *Einwirkung der Muskelthätigkeit auf den Stoffverbrauch des Menschen.* Als thatsächliche Ergebnisse seiner Arbeit stellt Vf. die folgenden Sätze auf: 1. Die mit den Armen durch Raddrehen geleistete Arbeit erfordert einen höheren Stoffwechsel, als die durch Gehen u. Steigen geleistete. 2. Der Sauerstoffverbrauch für die Einheit nutzbarer Arbeit ist für geringere Arbeit etwas gröſser, als für stärkere. 3. Sauerstoffverbrauch u. Kohlensäureproduktion wachsen unter normalen Verhältnissen in gleicher Weise bei der Arbeit, so daſs der respiratorische Quotient im wesentlichen unverändert bleibt, solange keine störenden Momente eintreten. 4. Nur in den unmittelbar der Arbeit nachfolgenden Minuten steigt der respiratorische Quotient stärker u. überschreitet dann mitunter die Einheit. 5. Der Sauerstoffverbrauch für den horizontalen Gang beträgt pro Kilogramm Körpergewicht u. Minute:

in maximo 0,1682 ccm, in minimo 0,0858 ccm.

6. Der Sauerstoffverbrauch pro Kilogramm mechanischer Arbeit beträgt, wenn diese geleistet wird, a. durch Steigen:

in maximo 1,5036 ccm, in minimo 1,1871 ccm;

b. durch Dreharbeit:

im Mittel 1,957 ccm.

(PAr. **49**. 330—404. 13/6.) SACHSSE.

A. Löwy, *Die Wirkung ermüdender Muskelarbeit auf den respiratorischen Stoffwechsel.* Während der Muskelarbeit laufen die Verbrennungsprozesse im Organismus in gleicher Weise wie in der Ruhe ab, was das Gleichbleiben des respiratorischen Quotienten beweist, solange nicht aus irgend welchen Gründen der für die Arbeitsleistung notwendige Sauerstoff in unzureichendem Maſse den arbeitenden Muskeln zugeführt wird. Dann ergeben sich Änderungen im Stoffzerfalle, die ihren Ausdruck in einem Ansteigen des respiratorischen Quotienten finden. Da der Stoffverbrauch nicht direkt von der äuſseren Arbeit, sondern von der Gröſse der dafür aufgewendeten Muskelthätigkeit abhängig ist, so giebt es keine bestimmte Gröſse des Stoffverbrauches, die unter allen Umständen einer bestimmten Arbeitsgröſse entspräche. Unter günstigen äuſseren Verhältnissen wird die Arbeit möglichst ökonomisch geleistet, unter ungünstigen Verhältnissen u. bei eintretender Ermüdung nimmt der Stoffverbrauch zu, u. zwar in beiden Fällen vorzugsweise dadurch, daſs jetzt mehr u. ungeeignetere Muskeln zur Arbeit herangezogen u. so mehr Muskelthätigkeit für dieselbe Arbeit verbraucht wird als zuvor. Nach Beendigung jeder Arbeit bleiben die Stoffwechselvorgänge noch wenige Minuten hindurch erhöht, doch beträgt der Mehrzerfall in der ganzen, der Arbeit folgenden Ruheperiode kaum soviel, wie der Verbrauch einer Arbeitsminute. Nur wenn starke Muskelermüdung bestand oder die Arbeit unter ungenügender Sauerstoffzufuhr geleistet wurde, können die Zersetzungsprozesse über längere Zeiträume erhöht bleiben. Das wechselnde Verhalten des respiratorischen Quotienten in der Nachwirkungsperiode beruht auf physikalischen Bedingungen. (PAr. **49.** 405—22. 13/6. Berlin. Tierphysiol. Lab. d. landw. Hochsch.)

SACHSSE.

Martin Hahn, *Der Einfluſs des Sulfonals auf den Eiweiſszerfall.* Nach SALKOWSKI steigert Chlf., innerlich gegeben, die Zers. der Eiweiſssubstanzen im Körper, ohne Narkose herbeizuführen. Hiernach war es möglich, daſs auch die von STRASSMANN bei tiefer u. protrahierter Chloroformnarkose beobachtete Vermehrung der N-Ausscheidung nicht der Narkose als solcher zukäme, sondern auf einem dem Chlf. eigentümlichen Einflusse beruhe. War dies der Fall, so durften andere Narcotica keine Einwirkung auf den Eiweiſszerfall haben. Anderweite Verss. haben nun aber gezeigt, daſs auch andere Narcotica, welche keine Plasmagifte sind, nämlich Paraldehyd u. Chloralhydrat, die N-Ausscheidung von Hunden, welche sich im N-Gleichgewichte befinden, wenn auch nicht in erheblichem Maſse steigern. Es war hiernach von Interesse, festzustellen, ob auch die anderen gebräuchlichen Schlafmittel diese unangenehme Nebenwirkung haben, von welcher das Morphium nach Verss. BOECK's frei ist. Auf Veranlassung von SALKOWSKI hat Vf. das jetzt neben dem Chloral besonders bevorzugte Sulfonal nach dieser Richtung untersucht, u. zwar an einem im Stickstoffgleichgewichte befindlichen Hunde. Die Resultate dürfen natürlich nicht unmittelbar auf den Menschen übertragen werden, für den noch besondere Beobachtungen erforderlich sind. Neben dem N-Gehalte wurde täglich die Menge der Chloride im Harn ermittelt. Die Frage, in welcher Beziehung die Chlorausscheidung zum Gesamtstoffwechsel steht, darf noch immer als eine offene bezeichnet werden. Die Beziehungen der Chlorausscheidung zum Eiweiſszerfalle scheinen sicher keine einfachen, sondern mannigfach modifizierte zu sein.

Das Resultat der Verss. läſst ein abschlieſsendes Urteil über den Einfluſs des Sulfonals noch nicht zu. Denn wenn nach dem ersten Versuche der Einfluſs desselben auf den Stoffwechsel als nicht günstig bezeichnet werden kann, so ist das Resultat des zweiten Versuches geeignet, diesen Eindruck abzuschwächen. Man könnte immerhin aus demselben schlieſsen, daſs eine einmalige Sulfonaldosis keine Einw. auf den Eiweiſszerfall hat. Auch in bezug auf die Chlorausscheidung lassen sich keine bestimmten Regeln aufstellen. Sicher ist wohl nur auch nach diesen Verss. zu behaupten, daſs sich allgemein gültige Gesetze für das Verhältnis des Eiweiſszer-

falles zur Chlorausscheidung nicht werden aufstellen lassen. (VAr. **125**. 182—88. 14/7. Berlin. Chem. Lab. d. pathol. Inst.) SACHSSE.

Mosso, *Das Celastrin*. Das Alkaloid, welches sich im Celastrus edulis findet, bewirkt bei Kaltblütern (Fröschen) in schwacher Dosis u. in der ersten Periode eine Excitation des Nervensystemes, in der zweiten Periode u. bei starker Dosis eine Depression. Bei Warmblütern waren nur sehr schwache Veränderungen im Blutdrucke u. in der Atmung zu beobachten, ferner cerebrale Excitation ohne Spur einer Depression oder von Funktionsstörungen, dann eine rektale Temperaturerhöhung. Nach dem Vf. ist das Celastrin wahrscheinlich ein besseres u. aktiveres Excitans als das Cocaïn. (Rev. intern. de bibliogr.; PP. **24**. 491. 5/7.) PROSKAUER.

Wollcott Gibbs u. **Edward T. Reichert**, *Eine systematische Untersuchung über die Einwirkung von chemischen Verbindungen, die in bestimmten Beziehungen zueinander stehen, auf Tiere*. (Forts. zu **91**. II. 126). *Nitroprussidnatrium* bewirkt beim Frosche Lähmung der Muskeln u. der sensibeln, nicht aber der motorischen Nerven, Verminderung der Reflexerregbarkeit u. Tod. Beim Hunde tritt Erbrechen, Speichelfluſs, Bewustlosigkeit, Fallen des Blutdruckes infolge direkter Herzwirkung, Atmungslähmung durch direkte Beeinflussung der Respirationszentren u. Tod infolge Stillstandes des Herzens oder der Atmung ein. Die tödliche Dosis ist 0,2 g vom Munde u. 0,1—0,2 g von der Vene für 1 kg Körpergewicht. — Nitroso-β-naphtol ruft beim Frosche Lähmung aller Funktionen u. Tod unter Diastole hervor, beim Hunde Brechen, Mattigkeit, Abnahme des Herzschlages, Steigen u. dann Fallen der Körpertemperatur u. Tod infolge von Atmungslähmung. Das Blut ist sehr dunkel u. enthält das Nitrit von Hämoglobin. Die Herzwirkung beruht auf direkter Beeinflussung des Herzens; die tödliche subkutane Dose ist 0,4 g, die tödliche intravenöse 0,04 g. (Alle Angaben der tödlichen Dosen beziehen sich auf 1 kg Körpergewicht).

Nitromethan lähmt die motorischen Nerven u. das Rückenmark des Frosches; das Herz bleibt in Diastole stehen u. ist gegen Reiz unempfindlich. Beim Hunde tritt Lähmung der hinteren Gliedmaſsen, Temperaturherabsetzung, Vermehrung des Pulses infolge von Reizung der beschleunigenden Nerven, Schlaf, der in Coma übergeht u. Tod durch Lähmung der Respirationszentren ein. Das Herz bleibt in der Diastole stehen; die Schleimhäute der Eingeweide sind stark entzündet u. geschwollen. Tödliche Dosis $^1/_2$—1 ccm.

Nitrosoäthylen ruft beim Frosche Depression des Rückenmarkes u. Herzstillstand in Diastole hervor. Beim Hunde tritt Erbrechen, Pupillenerweiterung, Verlust der freiwilligen Bewegbarkeit, Temperaturherabsetzung u. Tod durch Atmungslähmung ein. Die Schleimhäute des Magens u. der Eingeweide sind nach subkutaner Injektion geschwollen u. entzündet. Sowohl die Hemmungs- als die Beschleunigungsnerven des Herzens werden erregt, u. dazu tritt noch direkte Lähmung des Herzens. Bei subkutaner Injektion ist die kleinste tödliche Gabe weniger als 1 ccm, bei intravenöser weniger als $^1/_8$—$^1/_2$ ccm.

Durch *Hydroxylamin* wird die Reflexerregbarkeit des Frosches vermehrt; das Tier tritt zuerst in ein hochgradiges Aufregungsstadium ein, verliert dann das Bewustsein u. wird gelähmt. Die Ursache dieser Erscheinungen scheint im Rückenmarke zu liegen. Das Herz bleibt in Diastole stehen, das Blut ist fast schwarz. Beim Hunde werden Erbrechen, Speichelfluſs, Muskelzittern, tonische u. klonische Krämpfe, Bewustlosigkeit, Abnahme des Herzschlages, der Körpertemperatur u. der Atmung beobachtet. Maul u. Zahnfleisch sind cyanotisch. Der Tod tritt durch Atmungsstillstand ein. Das Blut ist sehr dunkel u. enthält Methämoglobin. Verminderung des Blutdruckes u. Vermehrung des Pulses werden durch direkte Herzwirkung, der Stillstand der Atmung durch Lähmung der Respirationszentren hervorgerufen. Vom Maule ist die tödliche Dosis 0,2—0,3 g, von der Vene 0,06 g.

Durch *Aldehydammoniak* werden beim Frosche hohe Erregbarkeit, Ruhelosigkeit, dann Verlust der freiwilligen Bewegbarkeit, Verminderung der Reflexerregbarkeit, Lähmung u. Tod hervorgerufen. Die Muskeln scheinen nicht beeinflufst zu werden, sondern Rückenmark, motorische u. sensible Nerven. Subkutane Injektion verursacht beim Hunde starken Schmerz an der Injektionsstelle, Ruhelosigkeit, Speichelflufs, Vermehrung der Atmung, Temperaturerhöhung u. später Erniedrigung, Vermehrung u. darauf Verminderung des Blutdruckes, Schwäche u. Bewustlosigkeit, u. Tod durch Atmungsstillstand. Die Wirkk. entsprechen denen der Ammonsalze. Die tödliche Dose ist 0,15—0,20 g von der Haut, 0,04 g von der Vene aus.

Durch *Furfurolnatriumbisulfit* wird das Rückenmark des Frosches, vielleicht auch die sensorischen Nerven gelähmt. Intravenöse Gaben rufen beim Hunde Verminderung des Blutdruckes, Pulses u. der Respiration hervor. Die tödliche Dose ist 0,3—0,5 g. Von der Haut aus ist die Wirkung schwach; erst 3 g töten innerhalb 24 Stdn. — *Oxaminsäure* u. Cyanursäure haben nur geringe Wirkung.

Die Wirkung der Alkohole ist der des Äthylalkohols quantitativ gleich, aber um so stärker, je höher das Molekulargewicht ist. Die tödlichen Dosen der von der Haut aus gegebenen Alkohole sind: Propylalkohol 1,6—2,5 g, Isopropylalkohol 1,3 bis 2 g, Butylalkohol 0,3—0,6 g, Isobutylalkohol 1,3—2 g, sekundärer Butylalkohol 1,0—1,5 g, tertiärer Butylalkohol 1,0—1,2 g, Heptylalkohol 0,1—0,12 g, Oktylalkohol 0,05—0,1 g, Allylalkohol 0,2—0,24 g, Benzylalkohol 0,4—0,6 g, Cuminalkohol 0,25 bis 0,3 g. (AmCh. **13**. 361—70.) BODLÄNDER.

Alfred Mallèvre, *Die giftige Wirkung des Amidoacetals*. Das von WOHL u. MARCKWALD synthetisch erhaltene Amidoacetal, $CH_2(NH_2)CH(OC_2H_5)_2$, wird von Alkalien nicht beeinflufst, dagegen durch die kleinste Menge von Säuren gespalten. Da das Blut eine alkalisch reagierende Fl. ist, könnte die Substanz als solche in ihm zur Wirksamkeit kommen. Auf Veranlassung von ZUNTZ hat Vf. die physiologische Wirk. des Acetals an Kaltblütern, Fröschen, u. an Warmblütern, Mäusen u. Kaninchen zu ermitteln gesucht. Das Primäre in der Wirk. des Amidoacetals ist eine Lähmung der Atmung. Diese Lähmung verursacht den Tod der Warmblüter. Die Kaltblüter dagegen leben weiter, da sie lange Zeit der O-Zufuhr entbehren können u. die Hautresorption wenigstens einen Teil des Atembedürfnisses befriedigt. Aber es treten bald andere Erscheinungen auf: Lähmung des Herzens u. der peripherischen. motorischen Nervenendigungen, sowie der vasomotorischen Nerven. Der Lähmung des Herzens unterliegen die Kaltblüter. (PAr. **49**. 484—92. 13/6. Berlin. Tierphysiol. Lab. d. landw. Hochsch.) SACHSSE.

N. Zuntz u. **Ad. Magnus-Levy**, *Die Verdaulichkeit und der Nährwert des Brotes*. Den äufseren Anlafs zu vorliegender Arbeit gab ein Gutachten, welches über die Verwendung des Stärkemehles zu Backzwecken zu erstatten war. Hierbei war die Verwendung von Magermilch als ein Mittel, den Eiweifsgehalt des Stärkebrotes u. überhaupt eines N-armen Gebäckes auf billige Weise zu erhöhen, empfohlen worden. Da bei der Kürze der Zeit, welche zur Erstattung des angedeuteten Gutachtens zu Gebote stand, der Vf. desselben sich nur auf die in der Litteratur niedergelegten Erfahrungen stützen konnte, so sollte nunmehr nachträglich durch in üblicher Weise angestellte Ausnutzungsversuche festgestellt werden, ob wirklich der Stärkezusatz keinerlei nachteilige Wirkk. auf die Verdauung u. die Ausnutzung des Brotes habe, u. ob die Verwendung der Magermilch praktisch durchführbar sei, d. h. ob sie ein Brot von tadellosem Geschmacke liefere, u. ob ihre Bestandteile gut ausgenutzt werden. Hierbei bot sich noch die Gelegenheit, die Meinung BUNGE's zu prüfen, dafs die Reizmittel, welche die meisten Menschen heutzutage in grofsen Mengen zu sich nehmen, u. speziell der A., die Leistungsfähigkeit des Verdauungsapparates gegenüber einfacher Pflanzenkost herabsetze. Der eine der Vff. ist an

einen regelmäſsigen Genuſs von etwa $1^1/_2$ l Bier gewöhnt, während der andere nur 0,3 l leichtes Bier täglich aufzunehmen pflegt u. auch in seiner gewöhnlichen Diät nur wenig andere Reizmittel aufnimmt, stark gewürzte Speisen nicht liebt u. nicht raucht. In vergleichenden Verss. muſste sich demnach die BUNGE'sche Auffassung prüfen lassen. Mit sämtlichen Ausnutzungsverss. wurden Respirationsverss. in der Weise kombiniert, daſs Vff. ihren Gaswechsel im nüchternen Zustande u. nach Aufnahme bestimmter Nahrungsmengen prüften, wenn auch die groſse, mit den Ausnutzungsverss. verbundene Arbeit es nicht erlaubte, die Respirationsverss. in so groſser Zahl u. so langer Dauer anzustellen, als es erwünscht gewesen wäre.

Als wesentliche Resultate ihrer Arbeit stellen Vff. die folgenden hin: 1. Auch sehr eiweiſsarme Kost wird vom menschlichen Darmkanale so gut ausgenutzt, daſs Vff. im Zusatze von Stärkemehl zu Brot keine Schädigung der Nährwirkung desselben erkennen können. Daſs man trotzdem mit Beschränkung des Eiweiſsgehaltes der Nahrung nicht zu weit gehen darf, lehren Verss. von MUNK u. ROSENHEIM. 2. Vff. haben keinen schädlichen Einfluſs des Alkohols auf die Verdauung gesehen. 3. Bei Ernährung mit Weizenbrot u. Butter bewirkt die Verdauungsarbeit als solche einen Sauerstoffverbrauch gleich wenigstens 10% des Ruhewertes, d. h. mehr als 5% des gesamten Nährstoffbedarfes eines mäſsig arbeitenden Menschen werden für die Assimilation einer derartigen Nahrung verwandt. (PAr. **49**. 438—60. 13/6. Berlin. Tierphysiol. Lab. d. landw. Hochsch.) SACHSSE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

W. Eber, *Ein chemisches Merkmal der Fäulnis.* Zum objektiven Nachweise der Fäulnis animalische Nahrungsmittel, selbst für Grade, die durch den Geruch noch nicht zu erkennen sind, empfiehlt Vf. den Nachweis von Ammoniak. Dabei ist zu bemerken, daſs die einfache Prüfung mit einem in HCl getauchten Glasstabe nicht einwandfrei ist, da diese auch in starker Verdünnung die Eigentümlichkeit hat, bei Annäherung an feuchte Körper Nebel zu bilden. Das Reagens, welches Vf. empfiehlt, besteht aus 1 Tl. HCl, 3 Tln. A. u. 1 Tl. Ä., welche gemischt u. in einem gut schlieſsenden Gefäſse aufbewahrt werden. Ein Reagensglas wird mit soviel Reagens beschickt, daſs der Boden ca. 1 cm hoch bedeckt ist, verkorkt u. einmal geschüttelt. Dann wird von dem zur Unters. vorliegenden Gegenstande mit einem sauberen Glasstabe eine Probe abgestreift u. der Glasstab schnell in das mit den Chlorwasserstoff-, A.- u. Ätherdämpfen erfüllte Reagensglas gesteckt, ohne die Wände des Gefäſses zu berühren. Die Ggw. von NH_3 verrät sich durch einen nach wenigen Sekunden bemerkbaren Nebel, welcher sich von dem Ende des Glasstabes herabsenkt oder diesen umhüllt. (Cm. 1891. 519—20. 11/7.) SACHSSE.

Fröhner u. **Kundsen**, *Versuche über die Genieſsbarkeit des Fleisches vergifteter Tiere.* Früher hatten Vff. schon nachgewiesen, daſs das Fleisch von mit Strychnin u. Eserin vergifteter Tiere sowohl für menschlichen als auch für tierischen Genuſs unschädlich ist. Die vorliegenden Verss. erstrecken sich auf mit *Veratrin* u. *Pilocarpin* vergiftete Tiere. Im Muskelfleische konnte letzteres nicht nachgewiesen werden, ebensowenig in Herz u. Nieren; Veratrin dagegen wurde aus Muskelfleisch, Herz, Nieren u. Leber, 1 mg pro 535 g Fleisch bei einem durch 0,05 g Veratrin getöteten Kaninchen von 900 g isoliert. Beim Verfüttern von solchem Fleische traten, ebenso wenig wie bei Pilocarpin, irgendwelche Krankheitserscheinungen nicht auf. Pilocarpin u. Eserin werden durch das lebende Gewebe völlig zers., von Strychnin u. Veratrin gehen nur minimale Mengen in das Fleisch über. — Vff. ziehen aus ihren bisherigen Verss. den Schluſs, daſs die medikamentelle Behandlung eines Tieres mit irgend

einem Arzneimittel niemals eine Gesundheitsschädlichkeit des Fleisches zur Folge hat. (Monatsh. f. pr. Tierheilk.; ApZ. **6**. 367.) HEFELMANN.

B. Proskauer, *Über eisenhaltiges Grundwasser und seine Verwendung für die Wasserversorgung.* Die Arbeit enthält eine zusammenfassende Darlegung der Eigenschaften und Entstehung der eisenhaltigen Grundwässer und eine Schilderung der Übelstände, welche die Anwendung eines solchen W. für die Wasserversorgung einiger Städte u. gröfserer Anstalten im Gefolge gehabt hatte. Schliefslich werden die Verss. geschildert, welche angestellt worden sind, um eisenhaltiges W. vom Eisen zu befreien u. dadurch für die Versorgung wieder benutzbar zu machen (vergl. PROSKAUER, **90**. II. 825; PIEFKE, **91**. I. 591; FISCHER, **91**. I. 339.) (Hyg. Rundsch. **1**. 501—8. 1/7. Berlin.) PROSKAUER.

Niederstadt, *Ernährungsfähigkeit der Milch.* Vf. weist darauf hin, dafs durch gemeinsames Zusammenthun grofser, landwirtschaftlicher Produzenten die Betriebskosten sinken u. derartige Genossenschaften die Milch billiger abzugeben vermögen. Daher sind eigentlich nur unter den kleinen Milchverkäufern die Fälscher zu finden. Alsdann verweist Vf. auf den bedeutenden Nährwert der Magermilch, welche in ihrer Ernährungsfähigkeit dasselbe leistet wie die Vollmich, was aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

	Caseïn u. Albumin	Fett	Milchzucker	Asche	W.	Nährwert in Vergleichseinh.
Vollmilch	3,4%	3,6%	4,8%	0,7%	87,5%	2038
Magermilch	3,1 „	0,7 „	4,8 „	0,7 „	90,7 „	2488
Frauenmilch	2,5 „	4,0 „	6,0 „	0,5 „	87,0 „	2544.

Auch in betreff des Nahrungswertes der Milch ist es zu wenig bekannt, dafs vom Caseïn u. Albumin 92%, vom Milchzucker u. Fett sogar 95% dem Organismus einverleibt werden. (MZ. **20**. 577.) PROSKAUER.

O. K., *Welchen Wert hat sterilisierte Milch für die Versorgung grofser Städte und für die Milchproduzenten.* Vf. ist der Meinung, dafs, in Berlin z. B., nur dann viel sterilisierte Milch gekauft wird, wenn frische Milch nicht oder nur in geringer Güte vorhanden ist; sobald die Zufuhr frischer Milch aber wieder ausreicht, sinkt der Konsum sterilisierter Milch auf Null. Die Dauermilch ist aber ferner nach allen bisher vorliegenden Erfahrungen nur beschränkt, d. h. unter gewissen Voraussetzungen (z. B. bei niedriger Temperatur) haltbar. Aufserdem greift auch die Milch das Glas der Flaschen derart an, dafs die wiederholte Benutzung der Flaschen sehr in Frage gestellt ist. Die oben angeführte gestellte Frage beantwortet Vf. daher dahin, dafs für das Publikum die sterilisierte Milch insofern Wert hat, als die ausreichende Versorgung von grofsen Städten zur Zeit vermehrten Konsums, die Verproviantierung überseeischer Schiffe, die Versorgung von Bädern u. dgl. in Frage kommt; dafs ferner die Milch produzierenden Landwirte durch die Erschliefsung vorbezeichneter Absatzgebiete einen etwas ausgedehnteren Absatz ihrer Milch zu erwarten u. aufserdem die Möglichkeit für sich haben würden, die Überproduktion an Milch für Zeiten vermehrten Konsums aufbewahren zu können. (MZ. **20**. 505—7.) PROSKAUER.

Rousseau, *Oxin, ein neues Fleischpräparat.* Von Fett, Sehnen, Knochen befreites Muskelfleisch wird zu einem feinen Brei gestampft u. dann mit Zucker gemischt. Die Michung wird in einen Rührapparat gebracht u. bei 40° gehalten, wodurch eine völlige Extraktion des Fleisches durch den Zucker bewirkt wird. Durch Erwärmen läfst sich dann jede gewünschte Konz. des Präparates erzielen. Es sollen im Handel komprimierte Tabletten dieses Oxin genannten Fleischpräparates existieren, deren Verdaulichkeit derjenigen des rohen Fleisches gleichkommen soll. (J. Méd. de Paris; PCH. **32**. 397. 2/7.) PROSKAUER.

C. Engler u. **G. Rupp**, *Über die Beschaffenheit des amerikanischen Schweinefettes.* Vff. untersuchten im Auftrage badischer Verwaltungsbehörden 61 Proben amerikanischen Schweinefettes u. fanden die vielfach gemachte Wahrnehmung bestätigt, daſs der gröſste Teil des im Handel vorkommenden Schweinefettes mit Cottonöl gefälscht ist oder aus Mischungen von Talg, Pflanzenöl u. vielleicht aus geringen Mengen Schweinefett besteht. Von analytischen Methoden kamen zur Anwendung: 1. die Bestimmung der Hübl'schen Jodzahl; 2. die Bechi'sche Probe mit alkoh. $AgNO_3$-Lsg.; 3. die Labiche'sche Probe mittels Pb-Acetat u. NH_3, u. 4. die Bestimmung des Erhitzungsgrades beim Mischen des Fettes mit konz. H_2SO_4 nach Maumené. Auſserdem machen Vff. noch auf ein bisher nicht publiziertes Verfahren von Welmans aufmerksam zum *qualitativen Nachweise von Pflanzenfetten.* Schüttelt man eine Lsg. von reinem Schweinefett in Chlf. mit einer Lsg. von *phosphormolybdänsaurem Na*, so verändert sich die Farbe der Mischung nicht, während bei Ggw. von Pflanzenölen durch Reduktion der Molybdänsäurelsg. eine Grünfärbung eintritt. Übersättigt man diese Fl. mit NH_3, so geht die grüne Farbe in Blau über, während auch hierbei die Mischung bei reinem Schweinefett unverändert bleibt. — Als Grundlage zur Beurteilung der Untersuchungsproben dienten nachfolgende Ermittelungen an notorisch reinen Prodd., resp. selbst hergestellten Gemischen:

Schweinefett aus:		Hübl'sche Jodzahl	$AgNO_3$-Probe Bechi	$AgNO_3$-Probe in äther. Lsg.	Pb-Acetat-probe Labiche	Erhitzungs-grad Maumené
Amerika (Eldred Pa) . . .		58,6	farblos	farblos	weiſs	31,0°
England (London)		59,0	„	„	„	31,5°
Frankreich (Paris)		58,5	„	„	„	31,0°
Italien (Grottamare)		57,8	„	„	„	31,2°
Ungarn (Budapest)		58,6	„	„	„	31,4°
Von Karlsruher Metzgern erhobenes Schweinefett	I	57,8	„	„	„	31,0°
	II	58,0	„	„	„	31,6°
	III	57,3	„	„	„	31,0°
	IV	56,9	„	„	„	31,4°
	V	58,3	„	„	„	31,5°
	VI	57,5	„	„	„	32,5°
	VII	57,6	„	„	„	31,0°
	VIII	59,0	„	„	„	31,0°
	IX	58,5	„	„	„	31,5°
	X	58,6	„	„	„	31,8°
Baumwollsamenöl		112,0	dunkelbraun	dunkelbraun	braun	31°
10 „ 90 Schweinefett		60—61	braun	braun	weiſs	34°
20 „ 80 „		67—68	„	„	gelblich	40—42°
50 „ 50 „		82—85	schwarzbraun	„	gelbbraun	58,0°

(ZAng. 1891. 389—91. Karlsruhe. Groſsherzogl. Lebensmittelprüfungs-Stat.) Hefelm.

Barillé, *Chemische Studie über ein neues Verfahren der Brotbereitung, genannt das Souvant'sche Verfahren.* Das Souvant'sche Verfahren besteht darin, das gewöhnliche W. zur Bereitung des Sauerteiges u. Teiges selbst durch eine Fl. zu ersetzen, welche durch Kochen von Kleie (30 g pro Liter) mit Wasser erhalten wird. Diese Fl. seiht man durch ein feines Sieb und preſst den Rückstand aus. Nach Souvant giebt diese Methode u. a. ein an Nährstoffen reicheres Brot, als das nach gewöhnlicher Art hergestellte. Vf. hat die Souvant'sche Flüssigkeit analysiert: Dieselbe ist trübe, schwach gelb gefärbt, riecht nicht unangenehm und reagiert sauer (Acidität entspricht 0,068 g H_2SO_4 im Liter). Die mkr. Unters. des Nds. lieſs

Zellen von den verschiedenen Schichten der Getreidehüllen und Stärke erkennen. 1 l der Fl. enthielt:

Glykose	1,4634 g	N-Substanzen	2,277 g
Dextrin u. lösliche Stärke . .	1,299 „	Fett	0,610 „
Stärke u. invertierbare Cellulose	0,832 „	Asche	1,050 „
Cellulose	0,931 „	Phosphorsäure	0,218 „
Trockenes Extrakt	8,675 „		

Nach SOUVANT soll man auf 100 kg Mehl 82,39 l des Kleiedekoktes nehmen, wodurch der Trockensubstanzgehalt des Brotes um 1% gesteigert würde; darunter befinden sich 0,127% N-Substanzen. Vf. hat nun eine vergleichende chemische Unters. zwischen Broten angestellt, welche mit dem gleichen Mehl einmal nach der gewöhnlichen Methode u. dann nach SOUVANT hergestellt waren. Das letztere Brot enthielt 46,15%, das gewöhnl. Brot nur 36,68% W.; der N-Gehalt war beim SOUVANT'schen Brote 14,78%, beim gewöhnl. 14,51%, die Asche 2,125%, bez. 1,95%, die Acidität entsprach 0,393, bez. 0,363% (H_2SO_4), der alkoh. Extrakt betrug 9,636, bez. 9,395%. Daraus geht hervor, daſs nicht der Effekt erzielt wird, den SOUVANT voraussetzt, u. die von ihm geschilderten Vorteile illusorisch sind. (JPCh. [5.] **24**. 33 bis 36. [4/3.*] 1/7. Soc. de Pharmacie Paris.) PROSKAUER.

J. König, *Die Früchte der Wachspalme.* Dieselben dienen nach dem Vf. als Kaffeesurrogat, zu welchem Zwecke sie in Brasilien geröstet werden. Ihre chemische Zus. ist folgende:

	Roh	Geröstet
Wasser	9,37%	3,76%
Rohproteïn	6,54 „	6,99 „
Reinproteïn	5,82 „	6,14 „
Fett (= Ätherextrakt)	10,57 „	14,06 „
Zucker + Dextrin	1,67 „	1,25 „
Stärke	2,47 „	5,46 „
Sonstige N-freie Extraktivstoffe	23,01 „	27,79 „
Holzfaser	44,31 „	38,45 „
Asche	2,06 „	2,24 „
Asche, darin Kali	0,63 „	0,69 „
Asche, darin Kalk	0,47 „	0,45 „
Asche, darin P_2O_5	0,41 „	0,43 „
In W. l. Stoffe	12,17 „	13,50 „

Der in dieser Tabelle als „Stärke" angeführte Bestandteil wurde derart bestimmt, daſs die mit Wasser extrahierte Masse mit Diastase behandelt, dann 3 Stunden im SOXHLET'schen Dampftopf erhitzt, filtriert, das Filtrat mit HCl invertiert und mit FEHLING'scher Lsg., wie üblich, behandelt wurde. Da die gewöhnlichen Rkk. in den Früchten Stärke nicht nachwiesen, und nach der geschilderten Methode in den gerösteten Prodd. mehr invertierbare Stoffe, als in den rohen Früchten konstatiert wurden, so dürften die obigen Zahlen für Stärke eher den Ausdruck für veränderte, bez. verzuckerte Cellulose abgeben. Alkaloidähnliche N-Verbb. konnten nicht in den Früchten aufgefunden werden. Das Ätherextrakt roch vanillin- und cumarinartig; die KÖTTSTORF'sche Zahl des Fettes aus den rohen Früchten betrug 237,4 mg, bei dem Fette der gerösteten Früchte 234,1 mg KHO für 1 g, während diese Zahl des vorwiegend aus Cerotin bestehenden frischen Wachses 90—95 beträgt. (Centralorg. für Warenk. u. Technol. 1891. Nr. 1 u. 2; ZÖA. **29**. 344. 30/6.) PROSKAUER.

Th. Waage, *Komprimierte Vegetabilien und die Theefrage.* Der Theeaufguſs, welcher bei uns genossen wird, ist ausschlieſslich ein Genuſsmittel. Ein wirkliches

Nahrungsmittel bietet der Thee nur da, wo man ihn, wie in Centralasien, mit den Blättern gewissermafsen als Suppe verzehrt. Ähnlich steht es mit dem Kaffee. Wichtig ist der bei uns wenig gekannte „Ziegelthee“ (Backsteinthee). Sein Verbrauch beschränkt sich hauptsächlich auf die Nähe der chinesischen Grenze und auf die im russischen Mittelasien lebenden Nomadenvölker, zum Teil auch auf das europäische Rufsland (Tartaren). — Zur Herstellung des Ziegelthees, welche erst nach Beendigung der Ernte und der Zubereitung des gewöhnlichen Thees aufgenommen wird, dienen neben zerbrochenen gröfseren Blättern auch die Absiebsel der Theefabrikation. Stiele und kleinere Zweigstücke sind oftmals reichlich vorhanden, auch wird, um letzteres zu verdecken, insbesondere für schwarzen Ziegelthee das ganze Material zu einem groben Pulver vermahlen. Das Pressen geschieht in Formen mittels hydraulischer Apparate, nachdem die M. durch Wasserdampf feucht u. gefügiger gemacht ist. Das Trocknen wird an der Sonne vorgenommen. Man hat zwei Sorten Ziegelthee: solchen aus grünen Blättern in Platten von 27—34 cm Länge, 16—17 cm Breite und etwa 1,25 kg Gewicht, u. dann aus grobpulverigem schwarzen Thee in Stücken von 20—22 cm Länge, 14—15 cm Breite u. 0,75—1 kg Gewicht.

Auch in Europa fing man an, Prefsthee herzustellen (z. B. die GOUNDRY'schen Theetafeln), der sich aber dauernd nicht einzuführen vermochte. Der Ziegelthee besitzt, wie verschiedene Analytiker nachgewiesen haben und bei seinem Gehalte an Stielen von vornherein anzunehmen war, weniger Coffeïn, als die Blätter. Zweige ergaben 0,749%, Blätter in einem Falle 1,197% Coffeïn. Nach Vf. enthielt 1887er Ziegelthee: schwarzer 1,502 und 1,596% Coffeïn, grüner 2,130%. 1887er Tafelthee 1,719% Coffeïn, grüner (in kleinen Platten) 1,157%. 1891er Tafelthee 2,247% Coffeïn, grüner (in grofsen Platten) 1,690%. FLÜCKIGER hält, die Verwendung guter Blätter vorausgesetzt, den Ziegelthee für die geeignetste Form der Behandlung des Thees. Dies ist nach Vf. nur für chinesischen Thee u. z. Teil auch noch für Mischungen mit anderen Sorten anzunehmen. Reiner indischer Thee würde z. B. einen zu gerbstoffreichen Thee liefern. Keinesfalls sind die Bestrebungen, komprimierten Thee in den Handel zu bringen, von der Hand zu weisen.

Vf. geht dann auf eine Besprechung der zu medizinischen Zwecken komprimierten Vegetabilien über, unter denen die komprimierten Gemüsetafeln besonders hervorzuheben sind. Ein Beweis, welche grofse Raumersparnis bei denselben erzielt wird, bietet z. B. Wirsingkohl, von dem nur 4%, ferner Schneidebohnen 5%, Selleriewurzel 6%, Carotten 7% aus frischem Gemüse erhalten werden. Ein Block dieser Gemüse von dem Rauminhalte eines Kubikmeters, mit 300 Atm. Druck komprimiert, würde eine Mahlzeit für eine Armee von 40 000 Mann hergeben. (PCH. **32**. 403—4. 9/7. [4/7.*] Pharmaz. Ges. Berlin.) PROSKAUER.

M. M. Balland u. **V. Planchon**, *Die Analyse alter Mehle.* Altes Mehl, welches seine Backfähigkeit verloren hat, wird oft mit frischem Mehle vermengt u. dann als frisches Mehl verkauft. Vf. hat die Zusammensetzung alter Mehle (Probe Nr. 1—3) in Vergleich mit frischem Mehl (A, B, C) gestellt. Nr. 1 war älter als 2 u. 3. Die Unters. ergab folgende Resultate:

	Wasser	Asche	Acidität	Fett	Kleber ursprüngl.	Kleber nach 24-std. Liegen i. W.
Nr. 1 altes Mehl	13,70%	1,10%	0,147%	0,78%	29,6%	18,0%
Nr. 2 altes Mehl	13,82 „	0,32 „	0,069 „	0,94 „	36,4 „	27,2 „
Nr. 3 altes Mehl	13,92 „	0,34 „	0,074 „	0,84 „	38,8 „	26,4 „
A frisches Mehl	13,16 „	0,36 „	0,039 „	1,22 „	38,8 „	34,8 „
B frisches Mehl	13,20 „	0,76 „	0,049 „	1,74 „	36,0 „	32,4 „
C frisches Mehl	13,96 „	0,38 „	0,049 „	0,76 „	36,0 „	31,2 „

Der Wassergehalt war beim alten u. frischen Mehl normal, der Fettgehalt hatte bei ersterem etwas ab-, der Säuregehalt etwas zugenommen. Am charakteristischsten ist der Unterschied beider Mehle im Gehalte an Kleber, nachdem derselbe 24 Stdn. in W. gelegen hatte. (RFa.; Anl. **16**. 132. Juli.) PROSKAUER.

A. W. Stokes, *Der Einfluſs von Milchpräservativen.* Vf. hat ein Jahr lang Milch, welche mit Borpräparaten präserviert worden war, auf die Zunahme der Acidität untersucht; auſserdem wurde noch der Einfluſs der Soda u. Pottasche, Salicylsäure studiert. Alle Mittel reduzierten zwar die Acidität, konnten aber das Verderben der Milch mit der Zeit nicht verhindern. (Anl. **16**. 123—24. Juli. [3/6.*] Soc. of publ. Analyst.) PROSKAUER.

Otto Hehner, *Über den Einfluſs der Borsäure auf die peptische Verdauung.* Vf. hat einige Verss. über den Einfluſs der Borsäure auf die Verdauung im Hinblick darauf angestellt, daſs dieselbe zur Konservierung der Nahrungsmittel angewendet zu werden pflegt. Die Ansichten darüber gehen auseinander. Vf. fand bei seinen Versuchen, daſs die Borsäure, wenn sie in einer Menge von weniger als 3 g verwandt wird, den Verdauungsvorgang mit Pepsin nicht beeinfluſst. (Anl. **16**. 126 bis 127. Juli [3/6.*] Soc. of publ. Analysts.) PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

Louis V. Pirsson, *Gmelinit von Nova Scotia.* An einer Reihe von Krystallen von Five Islands, Nova Scotia, mit guten Reflexen wurden Messungen gemacht, die zu dem Schlusse führten, daſs die Flächen nicht auf das Axenverhältnis des Chabasits a:c = 1:1,0860 zurückgeführt werden können, ohne Abweichungen zwischen berechneten u. beobachteten Werten zu ergeben, die gröſser sind als die Fehlergrenzen. Aus den Messungen wird für den Gmelinit das Axenverhältnis a:c = 1:0,734486 abgeleitet. Auch der Habitus der Krystalle und die Spaltbarkeit, die nur ‖ der Säule nicht nach dem Rhomboeder stattfindet, sprechen dagegen, Herschelit und Chabasit zu vereinigen. Andererseits ist die Zwillingsbildung nach der Basis und nach $^{3}/_{2}$ R dieselbe, wie beim Chabasit, und auch die chemische Konstitution ist gleich. Die Analyse der äuſseren farblosen Schicht und des rotbraunen Kerns der Krystalle ergab folgende Zahlen:

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O
Äuſsere Schicht .	50,35	18,33	0,26	1,01	0,15	9,76	20,23
Kern	50,67	18,50	0,15	1,05	0,16	9,88	20,15

Unter Zugrundelegung der STRENG'schen Annahme über die Zusammensetzung in der Chabasitreihe ergab sich, daſs der Gmelinit von Five Islands aus 4 Mol. Albithydrat, $NaAlSi_3O_8 + 4H_2O$, u. 1 Mol. Natronanorthithydrat, $Na_2Al_2Si_2O_8 + 4H_2O$ besteht. Der Gmelinit von Two Islands, Nova Scotia, enthält bei Berechnung der Analysen von Howe 6, der von Bergen Hill, New-Jersey 3 Mol. Albithydrat auf 1 Mol. Natronanorthithydrat. Das Verhältnis von Na:Ca ist beim Gmelinit von Five Islands am gröſsten, u. dadurch unterscheidet er sich am meisten vom Chabasit; vielleicht liegt hierin auch die Ursache für die krystallographischen Unterschiede, so daſs Gmelinit zum Chabasit etwa in dem Verhältnis wie Enstatit zum Hypersthen steht. (Sil. [3.] **42**. 57—63; Sheffield Scientific School. Mineral. Lab.) BODLÄNDER.

J. P. Iddings u. S. L. Penfield, *Die Mineralien der Hohlräume des Rhyoliths von Glade Creek, Wyoming.* Der Rhyolith von Glade Creek hat sphärolitische Ausbildung; die meist kugelförmigen Hohlräume sind bis wallnuſsgroſs und von einer radial fasrigen Masse umgeben, die aus Krystallen von Orthoklas besteht, der nach der Klinoaxe ausgedehnt ist. Das Innere der Hohlräume ist mit kleinen, gut aus-

gebildeten Krystallen erfüllt, unter denen der *Quarz* am häufigsten ist. An demselben treten aufser der Säule und den beiden Rhomboedern {10$\bar{1}$1} und {01$\bar{1}$1} die seltenen Rhomboeder {30$\bar{3}$2} u. {03$\bar{3}$2}, sowie die Trapezoeder {21$\bar{3}$2}, {3$\bar{2}\bar{1}$2}, {3$\bar{1}\bar{2}$2} u. {12$\bar{3}$2} auf, und zwar die beiden erstgenannten Trapezoeder an den Rechtsquarzen, die beiden anderen an den Linksquarzen. Auch *Tridymit* findet sich in einigen Hohlräumen.

Nächst dem Quarz das häufigste und wegen der Paragenesis mit diesem das wichtigste Mineral der Hohlräume ist der *Fayalit*. Seine Ausbildung ist der im Rhyolith von Obsidian Cliff (**88**. 1338) ähnlich (vgl. auch **90**. II. 264). In einigen Hohlräumen findet sich Sanidin in ähnlicher Ausbildung wie in Obsidian Cliff, d. h. in dünnen Tafeln nach der Basis mit Klinopinakoid, Säule und zwei Orthodomen. *Hornblende* u. *Biotit* kommen ebenfalls in einigen Hohlräumen vor, aber nicht mit Fayalit zusammen.

Das Vorkommen von Fayalit gemeinsam mit Quarz im Rhyolith von Glade Creek wird wie das gemeinsame Auftreten derselben Mineralien im Obsidian von Obsidian Cliff als Resultat der mineralbildenden Wirkung von Wasserdämpfen auf die sich abkühlende saure Lava angesehen. An beiden Fundorten hat der Quarz dieselben eigentümlichen Formen, indem er von wenigen, seltenen und gut ausgebildeten Flächen begrenzt ist; auch die ungewöhnliche Form des Sanidins deutet darauf hin, dafs die Mineralien sich unter Bedingungen gebildet haben, die von den sonst vorhandenen verschieden sind. (Sil. [3.] **42**. 39—46.) BODLÄNDER.

Patente.

J. Hall, Manchester, *Verbesserungen in der Fabrikation von Farbstoffen. Dehydrothio-p-toluidin* oder dessen Sulfosäure verbinden sich nach der Diazotierung mit Azoverbb. des m-Phenylendiamins, m-Tolylendiamins oder Resorcins. Ein Farbstoff, der ungebeizte Baumwolle rotbraun färbt, wird durch Diazotieren von Naphtionsäure, Kombinieren mit m-Phenylendiamin u. darauffolgender Zufügung der Diazoverb. der Dehydrothio-p-toluidinsulfosäure erhalten. Der so erhaltene Farbstoff wird ausgesalzen, abgeprefst u. getrocknet. Der Farbstoff kann auch erhalten werden, indem man die Diazoverb. der Dehydro-p-toluidinsulfosäure mit m-Phenylendiamin kombiniert u. darauf die Diazoverb. der Naphtionsäure zufügt. Eine dunklere Nuance von Braun wird durch Anwendung von Amidoazonaphtalindisulfosäure anstatt der Naphtionsäure oder durch Anwendung von m-Tolylendiamin an Stelle von Phenylendiamin gewonnen. Mehr gelbe Nuancen giebt die Anwendung von Resorcin. (EP. 8215. 27/5. 90; JSI. **10**. 459.) BODL.

R. Holliday, Huddersfield, *Verbesserungen in der Darstellung eines neuen Hydroxychinons und Benutzung desselben zum Färben*. Durch Schmelzen von ARMSTRONG's naphtalindisulfosaurem Natrium mit Ätznatron während längerer Zeit, als zur Erzeugung von Dihydroxynaphtalin nötig ist, wird es in ein *Hydroxychinon* verwandelt, welches nach der Umwandlung in sein Nitrosoderivat mit verschiedenen Reizmitteln zum Färben verwandt werden kann. Wolle kann schwarz gefärbt werden, indem man sie abwechselnd mit diesem *Nitrosohydroxychinon* u. Chrom- u. Eisensalzen behandelt. (EP. 7421. 13/5. 90; JSI. **10**. 459.) BODL.

J. Dewar, Cambridge, u. **B. Redwood**, Finchley, *Verbesserungen in der Destillation von Ölen und anderen zähen Flüssigkeiten*. Die Fll. tropfen aus einem oberhalb der Destillierblase befindlichen Gefäfse in dieselbe, welche mit einem die Wärme gut leitenden Materiale, z. B. Kupferdrehspänen, angefüllt ist, u. werden dabei fraktioniert destilliert. (EP. 5971. 19/4. 90; JSI. **10**. 455.) BODL.

J. H. W. Stringfellow, London, *Verbesserungen in der Fabrikation von Gas*. Ein nicht leuchtendes Gas von grofser Heizkraft wird erhalten, wenn man einen Luftstrom bei gewöhnlicher Temperatur durch ein Gefäfs streichen läfst, welches poröses, mit flüssigen Kohlenwasserstoffen imprägniertes Material enthält, u. darauf

durch ein ähnliches Gefäfs, in welchem das poröse Material mit W. imprägniert ist. Die Sättigung mit den Fll. erfolgt durch Kapillarwirkung, indem das poröse Material die Fl. aus dem Boden des Raumes aufsaugt. Will man das Gas leuchtend machen, so läfst man es nochmals durch mit Kohlenwasserstoffen gesättigtes poröses Material streichen. Auch eine tragbare Lampe zur Verbrennung solchen Gases wird beschrieben. (EP. 6575. 29/4. 90; JSI. **10.** 452.) Bodl.

F. **Ellershausen**, Hebburn-on-Tyne, *Verbesserungen in der Fabrikation von Kali und Natron.* Man erhitzt Soda mit Eisenoxyd u. läfst durch das so erhaltene Eisenferrat eine Lsg. von Natriumsulfid von etwa 40° Tw. filtrieren. Es bildet sich Natronlauge und eine unl. Verb. von Schwefeleisen mit Schwefelnatrium, indem das Eisenferrat in Natronlauge und Fe_2O_3 zerfällt und letzteres wieder einen Teil des Schwefelnatriums in Ätznatron überführt; gleichzeitig findet eine Konzentration der Lsg. statt, weil Eisenferrat bei der Umwandlung in Ätznatron u. Eisenoxyd W. absorbiert. — Aus dem Doppelsulfide von Eisen u. Natrium wird nach einem anderen Patente Natriumsulfat, Sulfit oder Hyposulfit bereitet. (EP. 1015. 20/1. 90; JSI. **10.** 543.) Bodl.

D. T. **Playfair**, Glasgow, *Verbesserungen in der Darstellung von Cyaniden und Ferrocyaniden.* Durch die Einw. von CS_2 auf NH_3 in Ggw. eines fixen Alkalis oder Erdalkalis werden Sulfocyanide dargestellt und diese durch Erhitzen mit Blei oder Zink und einem Alkali oder einer alkalischen Erde unter Entstehung von Schwefelmetall in Cyanide übergeführt. Die Metalle werden aus den entstandenen S-Verbb. regeneriert. — Zur Darst. von Ferrocyaniden erhitzt man die Sulfocyanide mit einem Gemisch von Eisen mit Blei oder Zink. (EP. 7764. 13/5. 90; JSI **10.** 547.) Bodl.

F. M. **Lyte**, London, *Verbesserungen in der Darstellung von Magnesiumoxychlorid.* Für die Wiedergewinnung des Chlors aus den Rückständen der Ammoniaksodafabrikation nach des Vf's. früheren Patenten (**91.** I. 380 u. 381) wird Magnesiumoxychlorid bereitet, indem Magnesiumhydrat oder Magnesit bei möglichst niederer Temperatur gebrannt und mit 30—50% schärfer gebrannter Magnesia und 15—20% organischer Substanz, sowie mit etwas Glas, Kiesel oder Schlacke gemischt wird. Die Mischung wird zu Ziegeln geformt, erst in feuchter Atmosphäre und darauf unter W. stehen gelassen u. allmählich auf Rotglut erwärmt. Die zurückbleibende poröse M. wird mit geschmolzenem Magnesiumchlorid gesättigt, wobei Magnesiumoxychlorid entsteht. (EP. 6333. 25/4. 90; JSI. **10.** 543.) Bodl.

G. C. **Fricker**, Putrey, *Verbesserungen im Reinigen und Ausglühen von Eisen und Stahl.* Um Eisen- oder Stahlbleche für die Verzinnung oder Galvanisierung zu reinigen, werden dieselben in einem Wasserstoffstrome geglüht. (EP. 1369. 25/1. 90; JSI. **10.** 550.) Bodl.

W. **Crookes**, London, *Verbesserungen im Amalgamieren und Ausziehen von Gold aus schwer aufschliefsbaren u. anderen Erzen.* Um die Auflösung des Goldes im Quecksilber beim Amalgamationsprozefs vollständiger zu machen, wird das Erz erst mit einer Lsg. eines Quecksilbersalzes, Cyanquecksilber oder Quecksilbersulfat, behandelt, wodurch das Gold oberflächlich amalgamiert wird, so dafs es bei der dadurch hergestellten reineren Oberfläche leichter vom Quecksilber aufgenommen wird. — Noch bessere Wirkung wird erzielt, wenn man das fein gepulverte Erz mit einer Lsg. eines l. Quecksilbersalzes, z. B. des Sulfates, versetzt und dann Wechselströme durch die Lsg. gehen läfst. Die Hauptmenge der Erze u. Fl. besteht aus schlechten Leitern; nur die Goldflitterchen leiten gut, u. es wird infolge dessen die Hauptmenge der Wechselströme durch sie geleitet werden, so dafs die beiden Enden eines jeden Goldteilchens abwechselnd als Anode und Kathode funktionieren. Der Vf. nimmt nun an, dafs hierdurch immer frische Teile des Goldes amalgamiert werden, indem das durch den Strom freigemachte Quecksilber sich am Gold anlagert, die SO_4-Reste aber nicht das Quecksilber, sondern das Gold angreifen. Die Wechselströme sollen auch noch den Vorteil bieten, die M. zu erwärmen, wodurch die Amalgamierung erleichtert wird. (EP. 3532. 5/3. 90; JSI. **10.** 553—54.) Bodl.

J. **Dawson** und R. **Hirsch**, Huddersfield, *Methode zur Darstellung einer neuen α-β-Naphtylendiaminmonosulfosäure.* Wenn man zu Schwefelsäuremonohydrat langsam salpetersaures β-Naphtylamin u. darauf rauchende Schwefelsäure mit 20% SO_3 zufügt, so entsteht ein Gemisch aus zwei Nitronaphtylaminen von F. 143° und 105°, deren beide Acetylverbb. F. 197° besitzen. Das bei 143° schm. Nitronaphtylamin

bildet bei der Reduktion ein öliges Naphtylendiamin, dessen Acetylverb. F. 260° besitzt. Dieses geht bei der Sulfonierung mit rauchender Schwefelsäure in eine Monosulfosäure über, welche fast unl. in k. W. ist und in dünnen wasserhaltigen Nadeln krystallisiert, die beim Kochen mit etwas W. sich in kurze dicke Säulen verwandeln. (EP. 9768. 24/6. 90; JSI. **10.** 539.) Bodl.

J. Dawson und **R. Hirsch**, Huddersfield, *Darstellung von Phenoläther u. Oxydiphenyl sowie von deren Homologen und Analogen.* Werden wss. Lsgg. von Diazobenzol, Diazotoluol, Diazonaphtalin oder von anderen aromatischen Diazoverbb. mit Phenol gemischt, so scheinen sich die Diazosalze im Phenol zu lösen unter Bildung einer Verb. $C_6H_5.N:N.O.C_6H_5$. Die Lsg. ist bei niederer Temperatur ziemlich beständig, giebt aber beim Erhitzen Stickstoff ab u. bildet Phenoläther, $C_6H_5.O.C_6H_5$, o- u. p-Hydroxydiphenyl und kleine Mengen des gemischten Äthers $C_6H_5.O.C_6H_4.C_6H_5$. Zur Darst. wird ein Gemisch aus 10 kg Anilin, 10 l W. u. 30 kg HCl mit einer Lsg. von 7,5 kg Natriumnitrit in 15 l W. diazotiert. Die so erhaltene Lsg. wird dreimal hintereinander mit je 30 kg Phenol geschüttelt, welches abgezogen und durch Erhitzen in einem mit Rückflußkühler versehenen Kessel zers. wird. Das entstandene W. wird entfernt, die Lsg. wird destilliert, wobei 44 kg bei 200—350° übergehen. Diese werden mit 30 kg Toluol gemischt und die Lsg. wird erwärmt u. mit einer 5%igen Ätznatronlösung erschöpft. Man destilliert darauf das Toluol, wobei 2,5 kg bei 243—290° übergehen, deren K. ist nach der Rektifikation 255—258°. Aus der Ätznatronlsg. werden durch Ansäuern mit HCl etwa 12 kg o- u. p-Hydroxydiphenyl gefällt, welche durch Krystallisation aus Eg. oder durch fraktionierte Dest. gereinigt werden können. — Es wurden nach dieser Methode verschiedene Äther u. Hydroxyderivate dargestellt, deren F. u. K. mitgeteilt werden. (EP. 9080. 12/6. 90; JSI. **10.** 538.) Bodl.

T. W. Just, R. Weiler u. **O. Heidepriem**, Melbourne, *Eine verbesserte Tinte.* Um eine ganz beständige und gegen Fälschungen sichernde Tinte zu bereiten, wird eine Mischung von 20 Tln. Galläpfeln, 5 Tln. Aleppogallen, 10 Tln. schwarze Kohle (am besten aus H_2SO_4 u. Zucker), 1 Teil Vanadin in Form irgend eines Salzes, 10 Tln. chinesische Tusche, 3 Tln. Oxalsäure, 1 Tl. „Anilinfarbe" mit 50 Tln. W., etwas Gummi arabicum und Ätznatron gekocht und filtriert. (EP. 16 757. 21/10. 90; JSI. **10.** 541.) Bodl.

J. H. W. Stringfellow, Walthamstow, *Verbesserungen in der Behandlung flüssiger Kohlenwasserstoffe.* Um flüssige KW-stoffe in feste Form überzuführen, welche gestattet, dieselben wie festes Feuerungsmaterial zu verbrennen, ohne daß Verflüssigung eintritt, werden dieselben mit fein gepulverter Rinde von Quillaja saponaria oder „einem anderen Verseifungsmittel" vermischt und etwas W. wird zugefügt, wodurch Verseifung eintreten und die ganze M. rasch zum Gelatinieren gebracht werden soll. (EP. 14832; JSI. **10.** 534.) Bodl.

R. C. Lindsay, Hampstead, *Eine verbesserte Methode zur Darstellung von Leuchtgas und Apparate dafür.* Das Leuchtgas ist ein Gemisch aus gewöhnlichem Kohlengas, Wassergas u. Wasserstoff, welches mit PAe. carburiert ist. Das Leuchtgas wird wie gewöhnlich bereitet, das Wassergas aus dem bei dessen Darst. fallenden Koks in zwei Retorten, in deren erster unter Bildung von Wasserstoff und CO_2 W. zers. wird, während in der zweiten das so erhaltene Gas überhitzt u. die CO_2 zu CO reduziert wird. Die Zufügung von Wasserstoff, der aus Dampf u. Eisenfeilspänen erzeugt wird, erfolgt, um den Gehalt an CO in dem Gase herabzudrücken. Die zur Erhitzung der sämtlichen Retorten nötige Wärme wird durch Verbrennung eines Abfallgases gewonnen, welches bei Reduktion des Eisenoxyds in einer der Wasserstoffretorten mittels Wassergas entsteht. (EP. 7252. 9/5. 90; JSI. **10.** 532.) Bodl.

Notizen.

E. D. Peters jun., *Die nickelhaltigen Kupfer- und Magnetkieslagerstätten von Sudbury, Ontario.* (BHZ. **50.** 149—51.)

E. Ehrmann, *Fortschritte in der Fabrikation der Farbstoffe im Jahre 1890.* (Msc. [4.] **5.** 353—66.)

Schluß der Redaktion: den 11. Aug. 1891.

Chemisches Central-Blatt.

1891 Band II. No. 10. 2. September.

Apparate.

Hermann Rey, *Bürettenschwimmer für undurchsichtige Flüssigkeiten.* Ein „Doppelkugelschwimmer", der bis *ab* in die Flüssigkeit eintaucht. Die Marke befindet sich an der oberen Kugel, die etwas kleiner ist, damit sie die nasse Bürettenwand nicht berührt. Zu beziehen von J. G. Cramer; Zürich, Spiegelgasse 7. (B. **24**. 2098. 13/7. [22/6.] Zürich. Chemisch-techn. Lab. d. Polyt.) Wagner.

J. W. Brühl, *Über einen heizbaren Vakuumexsikkator.* Der bekannte tragbare Luftpumpenteller ist neben dem Luftableitungsrohr von zwei Metallröhren durchbohrt, welche ein hohles Metalltischchen tragen. Leitet man erhitzte Luft oder irgend einen Dampf durch die Röhren, so wird die Verdampfung in dem auf dem Tischchen befindlichen Gefäfs beschleunigt. (B. **24**. 2457—59. 27/7. [16/7.] Heidelberg.) Wgr.

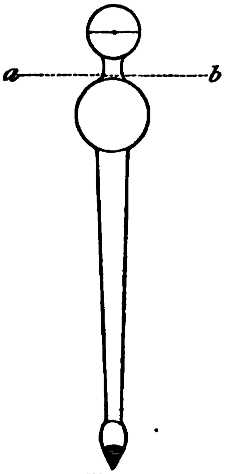


Fig. 26.

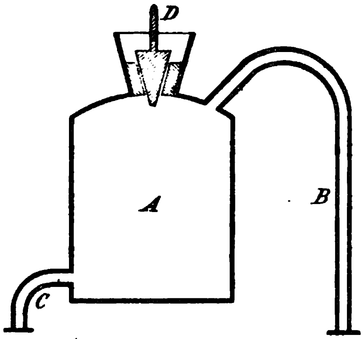


Fig. 27.

J. W. Brühl, *Über die Bestimmung des spezifischen Gewichts zähflüssiger Substanzen.* Die Scheibler'sche Hahnpipette (**91**. I. 769) leidet nach Vf. an dem Fehler des inkonstanten Volums, weil die Hähne nie gleich eingesetzt werden können, auch kann beim Einsetzen in ein Bad Fl. in die Hähne dringen und Substanz lösen. (B. **24**. 2455—57. 27/7. [16/7.] Heidelberg.) Wagner.

J. Ch. Essner, *Notiz über einen Heber, welcher gestattet, warme Flüssigkeiten oder solche, die Gase entwickeln, abzuhebern* (s. Fig. 27). In den Heber, dessen Arme durch die Röhren *B* u. *C* repräsentiert sind, wird das Sammelgefäfs *A* eingeschaltet. Vor dem Gebrauche wird bei geschlossenem Rohre *C A* durch den trichterförmigen Tubus *D* mit der abzuhebernden Fl. gefüllt, dann wird der Stopfen aufgesetzt und

dessen Verschlufs wird gesichert, indem etwas Fl. über denselben gegossen wird. Man öffnet den Verschlufs von *C*, die Fl. in *A* fliefst zum Teil aus u. dabei wird die Fl. in *B* gehoben, bis sie in *A* eintritt. Wenn sich Gase oder Dämpfe in der Krümmung von *B* entwickeln, so hört der Zuflufs auf, bis sich der Druck in *A* durch den fortgesetzten Abflufs so weit vermindert hat, dafs die Wassersäule in *B* wieder genügend gehoben wird, um den Zuflufs wieder herzustellen. Ist *A* mit Gas gefüllt, so wird es wieder mit Fl. vollgegossen. (BPar. [3.] **6.** 19—21.) Bodl.

Fritz Völler, *Verbessertes Pyknometer.* Dasselbe besteht aus dem Fläschchen (Fig. 28) von ca. 50 ccm Inhalt und dem mit Thermometer verbundenen Stöpsel. Im eingeschliffenen Halse des Fläschchens ist eine kleine Öffnung, welcher ein Loch *a* entspricht, das sich in dem hohlen eingeschliffenen Stöpsel befindet. Letzterer trägt, angeschmolzen, das Thermometer. Genau oberhalb der Öffnung *a* ist der Stöpsel massiv, unterhalb derselben, bis zur Hg-Kugel des Thermometers ist ein hohler Raum. Gerade über der Hg-Kugel hat die Thermometerröhre zwei Öffnungen *b* u. *b'*, durch welche die zu wägende Fl. eintreten und den Hg-Faden unmittelbar umspülen kann, wodurch die Luftsäule um das Thermometer, welche das genaue Messen stört, vermieden ist. — Man setzt den Thermometerstöpsel beim Gebrauche allmählich in das gefüllte Pyknometer ein. Die Fl. dringt durch *bb'* in das Thermometerrohr bis zu *a*. und die überflüssige Menge tritt aus *aa'* aus, wenn letztere korrespondieren. Luftbläschen treten, unterstützt durch gelindes Klopfen, durch die Rinne *c* im Stöpsel aus. Hat die Temperatur 15° erreicht, so schliefst man den Apparat durch Seitwärtsdrehen des Stöpsels. — C. Gerhardt in Bonn liefert den Apparat. (ZAng. 1891. 401. Barmen. Labor. Vfs.) Hefelmann.

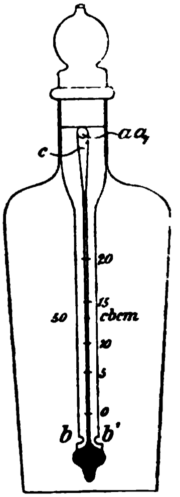


Fig. 28.

H. Cron, *Bürette zum selbstthätigen Abmessen von Flüssigkeiten.* Das Überlaufen des Überschusses bei Büretten findet entweder in ein die Bürette dichtend umgebendes Gefäfs *A* (Fig. 29) statt, dessen Röhrchen *B* die Ableitung der überlaufenden Fl. besorgt, oder es wird durch ein in die Bürette eingesetztes Röhrchen vermittelt, welches die betreffende Fl. in ein unterhalb oder seitlich der Bürette aufgestelltes Gefäfs fliefsen läfst (Fig. 30). Durch das Eingiefsen, bezw. Zulaufenlassen der zu messenden Fl. in die Bürette bis zum Überlaufen ist die Abmessung demnach schon vollendet. Fig. 30 zeigt diese Bürette zu einem handlichen Titrierapp. für die Saturation vereinigt. Säurebürette *a* mit darüber befindlichem Säureballon *b*, Saftbürette *C*, Faltentrichter *d* und Ausgufstrichter *e*, welcher zugleich zur Aufnahme einer Porzellanschale dient, sind in dieser Vorrichtung zweckmäfsig verbunden. (BöZ. **15.** 218; ZAng. 1891. 402.) Hefelmann.

F. Salomon, *Eine neue Thermometerskala.* Die Thermometerskalen von Celsius, Réaumur u. Fahrenheit nehmen bekanntlich keine Rücksicht auf den absoluten Nullpunkt. Vf. ist auf die überaus glückliche Idee gekommen, die Thermometerskala in eine rationelle Beziehung zur Ausdehnung der Gase zu bringen. Die neue Skala ermöglicht nicht nur, die Volume der Gase direkt auf die Normaltemperatur zu reduzieren, sondern gestattet auch, die absoluten Temperaturen selbst abzulesen.

Das Thermometer des Vfs., sei es ein Luft-, Hg- oder Flüssigkeitsthermometer

hat folgende Teilung. Der Nullpunkt ist der absolute u. liegt bei —273° C.; von diesem Punkte bis zum Gefrierpunkte des Wassers ist die Skala in 100 gleiche Teile geteilt, so dafs 0° C. = 100° Salomon sind. Von hier aus bis zum Punkte +273° C. teilt Vf. wieder in 100 gleiche Teile, so dafs +273° C. = 200° Salomon sind. Wird diese Teilung fortgesetzt, so erhält man ein Instrument, Thermometer oder Pyrometer, das absolute Temperaturen angiebt. 1° Grad der *Salomonskala* entspricht 2,73° C., u. 1° C. demnach 0,3665° Salomon (S.). Der K. von W. kommt auf 136,6° S. zu liegen. Der Übelstand, dafs die Grade etwas grofs sind, läfst sich durch Ablesung bis auf $^{1}/_{10}$° vermeiden. — Jeder Grad der Salomonskala bildet einen aliquoten Teil der Gesamttemperatur, alle Vorzeichen fallen fort, u. die KK., FF. der

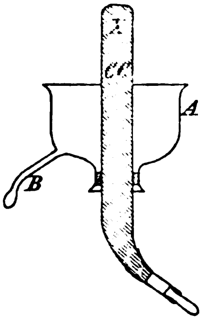


Fig. 29.

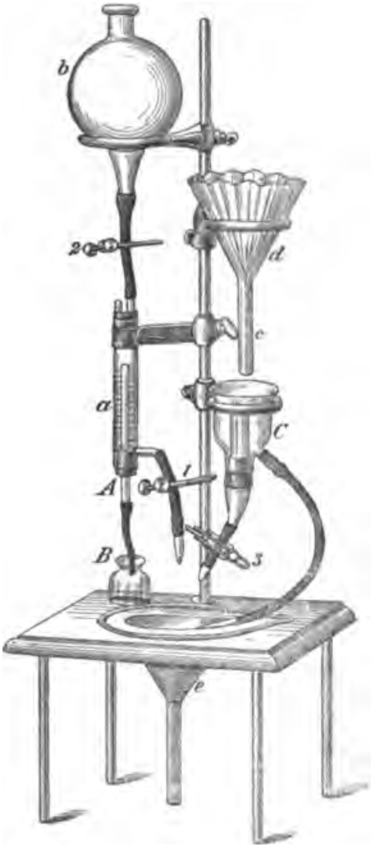


Fig. 30.

Körper treten in organischen Zusammenhang zu einander. 1 cbm = 1000 l eines Gases bei 0° C. = 100° S. (abs. Temp.) u. 760 mm Druck nehmen bei 100° C. ein Volum von 1366 l ein; die Salomonskala giebt 136,6° an; bei 200° C. = 173,2° abs. Temp. ist das Vol. auf 1732 l, bei 273° C. = 200° abs. Temp. auf 2 cbm = 2000 l angewachsen etc. Bei Normaldruck fällt unter Anwendung der neuen Skala demnach jede Temperaturkorrektion fort, u. man kann somit das wahre Volum hoch erhitzter Gase ohne jede Tabelle ermitteln. Da, wo bei gasanalytischen Operationen die Einflüsse von Druck u. Feuchtigkeit nicht in Betracht kommen, kann die neue

Skala das LUNGE'sche Volumeter (**90**. I. 745) ersetzen. — Zur Erleichterung des Überganges von der Celsius- zur Salomonskala empfiehlt Vf., Thermometer zu konstruieren, welche neben der neuen Skala die Celsiusteilung besitzen. — Die Firma Dr. BENDER u. Dr. HOBEIN, München, fertigt die neuen Thermometer in jeder gewünschten Form. — In einer Nachschrift weist G. LUNGE auf die grofse Wichtigkeit der absoluten Skala hin, verkennt jedoch nicht die grofsen Schwierigkeiten, welche der Einführung dieser einzig rationellen Skala im Wege stehen bei der Starrheit, mit der man an den gewohnten Skalen festhält. (ZAng. 1891. 409—10. [10/5.*] Essen.) HEFELMANN.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Wilhelm Meyerhoffer, *Der Energieinhalt und seine Rolle in Chemie und Physik.* Ein kurzer Auszug läfst sich aus den umfangreichen Betrachtungen des Vfs. nicht geben; dieselben betreffen die Prinzipien der mechanischen Wärmetheorie, also ein Gebiet, in welchem vielleicht mehr als irgendwo anders der persönliche Geschmack die Darstellungsart beeinflufst. Wie Vf. sich die bekannten Prinzipien der Thermodynamik zurechtgelegt hat, mufs daher im Original nachgesehen werden, u. es erfolge hier nur die Aufzählung der Sätze, welche Vf. mit Hilfe des Inhaltsbegriffes zu begründen versucht hat. Unter Energieinhalt versteht Vf. (vollkommen abweichend vom bisherigen Sprachgebrauche, in welchem dies Wort seine wohl bekannte klare Bedeutung besitzt) „keine Energiegröfse, sondern Energie dividiert durch ihr Potential"; Wärmeinhalt z. B. bedeutet daher eine Wärmemenge dividiert durch eine Temperatur. Viele stöchiometrische Gesetze sind Spezialfälle des allgemeinen Prinzips, nach welchem jedem kleinsten Teile der Materie (? d. Ref.) derselbe Energieinhalt zukommt; die Atom- u. Molekulargewichtsbestimmungen beruhen auf der Ermittelung derjenigen Massen, welche gleichen „Energieinhalt" besitzen. Der Wärme kommt die ihr seit CLAUSIUS eingeräumte Ausnahmestellung nicht zu. Jede Energieform besitzt ihre eigene Entropie. Was man gewöhnlich als zweiten Hauptsatz bezeichnet, ist nur eine andere Fassung des ersten Hauptsatzes (letzterer Satz scheint auf einer von der bisherigen ganz verschiedenen Auffassung dessen zu beruhen, was das Gesetz von der Erhaltung der Energie besagt. D. Ref.). (ZP. **7**. 544—85. 5/6. Amsterdam.) NERNST.

Henry E. Armstrong, *Die Bildung von Salzen, ein Beitrag zur Theorie der Elektrolyse und der Natur der chemischen Umlagerung bei den Nichtelektrolyten.* Durch die Untersuchungen von CLAISEN, W. WISLICENUS u. a. wird nachgewiesen, dafs gewisse Ä., wie z. B. Essigäther mit Natriumäthylat, Verbb. eingehen. Man kann annehmen, dafs ähnliche Additionsverbb. aus Säuren und Basen sich immer zuerst bilden, und dafs aus ihnen erst durch Umlagerungen innerhalb des Moleküls die Salze entstehen. In ähnlicher Weise bilden die Säuren auch mit W. dissociierbare Verbb., und die Elektrolyse kommt dadurch zu Stande, dafs unter dem Einflufs einer elektromotorischen Kraft innerhalb einer solchen Additionsverb. die intramolekulare Umlagerung erfolgt. Bei den schwachen Säuren ist die Verb. mit den Basen sehr leicht zum Verfall geneigt, und die Fähigkeit der Verb., sich zu dem Salze umzulagern, ist sehr gering, und deshalb haben ihre Lsgg. ein geringes Leitvermögen. Auch bei den Nichtelektrolyten kann die Umlagerung als innerhalb der durch die Addition der reagierenden Substanzen hervorgerufenen komplexen Systeme vorgehend angenommen werden, und diese komplexen Systeme sind den aus Säure und Basis zuerst gebildeten vergleichbar. (LChS. [18/6.*]; ChN. **64**. 20). BODLÄNDER.

H. Kayser, *Über Diffusion und Absorption durch Kautschuk.* Bezeichnet man die Konzentrationen zu beiden Seiten einer Kautschukfläche vom Querschnitte q

u. der Dicke D, mit welchen sich ein Gas, das auf den beiden Seiten unter den Partialdrucken p_1 u. p_2 steht, im Kautschuk löst, mit c_{p_1} u. c_{p_2}, wo also $\frac{c_{p_1}}{p_1}$ und $\frac{c_{p_2}}{p_2}$ den Absorptionskoeffizienten für den betreffenden Druck entsprechen, so wird nach den Diffusionsgesetzen in der Zeit t die Gasmenge

$$M = k \frac{(c_{p_2} - c_{p_1})}{D} q t$$

durch den Kautschuk wandern, worin k die Diffusionskonstante des betreffenden Gases im Kautschuk bedeutet. Der Absorptionskoëffizient der Kohlensäure erwies sich vom Drucke unabhängig, d. h. es löst sich dies Gas dem HENRY'schen Gesetze entsprechend im Kautschuk; mit der Temperatur nahm er ab. Die Diffusionsgeschwindigkeit der CO_2 war erheblich kleiner, als die des Wasserstoffes u. wuchs der Temperatur proportional. (W. **43**. 544—53. 1/6. [April.] Hannover.) NERNST.

Johannes Müller, *Über die Diffusion des Ammoniaks durch Wasser und durch Alkohol.* Die Untersuchung bietet rein physikalisches Interesse u. lieferte die aus den bisherigen Kenntnissen der Diffusionserscheinungen gelöster Stoffe zu erwartenden Resultate. 1 Vol. A. absorbiert bei 20° u. 760 mm Druck etwa 330 Vol. Ammoniak. (W. **44**. 554—67. 1/7. Hannover.) NERNST.

D. Isaachsen, *Die Farbänderung von Salzlösungen.* Eine Lsg. von Kupferchlorid, die bei niederen Temperaturen blau ist, nimmt beim Erhitzen eine grüne Farbe an. Vf. hat nun zunächst die Änderung des Leitungsvermögens dieser Lsg. mit der Temperatur untersucht u. gefunden, dafs man es für das Temperaturintervall von 11,6° bis 74° durch eine quadratische Interpolationsformel mit grofser Genauigkeit zum Ausdrucke bringen kann; es zeigt somit die elektrische Leitfähigkeit kein besonderes Verhalten, welches einen Schlüssel zur Erklärung der Farbänderung liefern könnte. — Vf. bestimmte ferner das Molekulargewicht des Salzes bei 0° (nach der Gefriermethode) u. bei 100° (nach BECKMANN's Siedemethode). Die annähernde Übereinstimmung der so erhaltenen Werte macht es sehr unwahrscheinlich, dafs die Farbänderung auf eine Änderung des Molekularzustandes des Salzes in Lsg. zurückzuführen sei. — Ähnliche Resultate lieferte Kobaltbromid. (ZP. **8**. 145—49. 24/7.) NERNST.

E. Trevor, *Gleichzeitige Löslichkeit von Salzen in Wasser.* Anknüpfend an eine Abhandlung von NICOL (PMg. **31**. 369) über diesen Gegenstand weist Vf. darauf hin, dafs, wie NICOL nicht bekannt gewesen zu sein scheint, als Führer bei derartigen Untersuchungen die vom Ref. (**89**. II. 677) aus dem Gesetze der chemischen Massenwirkung u. der elektrolytischen Dissociationshypothese entwickelte Theorie der gegenseitigen Beeinflussung der Löslichkeit von Salzen neuerdings bereits wiederholt (von NOYES, LE BLANC, Vf. u. a.) mit Erfolg hinzugezogen worden ist. (PMg. [5.] **32**. 75—78. Juli.) NERNST.

J. Alfred Wanklyn und **W. J. Cooper**, *Über die Natur der Lösung.* Dieses wichtige Problem glauben die Vff. durch einige wenige Versuche und erläuternde Bemerkungen gelöst zu haben. Sie finden in einem Versuche, dafs Zucker sich in W. ohne Kontraktion löst, und schliefsen daraus, dafs die Lsg. in einer einfachen Vermischung von Zucker mit W. bestehe. Beim Lösen von Kochsalz in W. findet Kontraktion statt, „die Temperatur blieb fast absolut ungeändert", und daraus wird D. des flüssigen NaCl zu 3,03 berechnet; ob die Kontraktion von einer Ausdehnung bei der Verflüssigung oder von einer chemischen Bindung von Salz und W. herrühre, lassen die Vff. unentschieden. Nach noch einigen gleich wertvollen Bemerkungen geben die Vff. das einfache Resumé: „die Lösung ist einfach und regelmäfsig wie

beim Zucker; sie wird durch chemische Veränderung beeinflufst, und ihre Regelmäfsigkeit wird maskiert.“ (ChN. **64**. 27—28.) BODLÄNDER.

J. Alfred Wanklyn und **William Johnstone**, *Über die Natur der Lösung II und III* (406). Die Verfasser berechnen die Kontraktion, die beim Lösen einiger Salze in Wasser eintritt. Sie bezeichnen mit i die Gewichtszunahme, die 100 ccm Lsg. erfahren, wenn 1 g Salz in ihnen gelöst ist. Enthalten z. B. 100 ccm einer Lsg. 5 g Kaliumchlorat, und ist D. dieser Lsg. 1,02970, so ist $i = \frac{102{,}970 - 100}{5} = 0{,}584$. (Es wird dabei die falsche Annahme gemacht, dafs die Verdünnung einer konz. Lsg. durch W. keine Kontraktion hervorruft.) Mit i_1 bezeichnen die Vff. den Wert $1 - \frac{1}{D}$, wo D das D. des festen Salzes ist. Dann ergiebt $i - i_1$ die Kontraktion, die das W. erleidet, wenn 1 g Salz in 100 ccm der Lsg. enthalten ist. Diese Kontraktion ist nach der Annahme der Vff. beim Zucker = 0, bei den Salzen soll sie ein stöchiometrisches Verhältnis des Salzes zu W. ausdrücken. Bei dem Kaliumnitrat ist z. B. $i - i_1 = 0{,}058 = \frac{18}{303{,}3} = \frac{H_2O}{3KNO_3}$. Solche Beziehungen lassen sich für alle von den Vff. untersuchten Salze aufstellen; sie lassen sich durch die Formeln ausdrücken:

$2NaCl + H_2O$,	$3KCl + 2H_2O$,
$3NaBr + H_2O$,	$3KJ + H_2O$,
$3NaJ + H_2O$,	$3KNO_3 + H_2O$,
$4NaHO + 5H_2O$,	$3KClO_3 + H_2O$,
$3NaNO_3 + 2H_2O$,	$2K_2SO_4 + 3H_2O$,
$Na_2SO_4 + 2H_2O$,	$2KHCO_3 + H_2O$,
$3NaHCO_3 + 2H_2O$,	$KHO + H_2O$.

(Da die Kontraktion nicht der Konzentration proportional ist, können die verschiedensten stöchiometrischen Beziehungen für dasselbe Salz aufgestellt werden, je nach der Konzentration der Lsgg., von denen man ausgeht. Ref.) (ChN. **64**. 39 u. 51.) BODLÄNDER.

W. Nernst, *Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln und zwischen Lösungsmittel und Dampfraum.* (ZP. **8**. 110—39. — C. **91**. I. 177 u. 778.) NERNST.

P. Aulich, *Über eine Beziehung zwischen den Affinitäts- und den Teilungskoeffizienten in nicht mischbaren Lösungsmitteln.* Abdruck eines Briefes vom Jahre 1887, aus welchem hervorgeht, dafs Vf. bereits zu dieser Zeit die Wichtigkeit der Teilungskoeffizienten für den Gleichgewichtszustand, der sich bei der Auflösung von reaktionsfähigen Stoffen in nicht mischbaren Lösungsmitteln herstellt, klar erkannt hatte; inzwischen ist die experimentelle u. theoretische Durchführung dieser Ideen unabhängig durch NERNST (s. o.) erfolgt. (ZP. **8**. 105—9. 3/7.) NERNST.

H. Le Chatelier, *Das zweite Prinzip der Thermodynamik.* Vf. ist der Meinung, dafs man aus dem Prinzip von CARNOT, wonach man in allen Fällen „bewegende Kraft“ gewinnen kann, wo Wiederherstellung des Gleichgewichtes möglich ist, auch ohne Zuhilfenahme des weiteren Ausbaues, welches es durch CLAUSIUS erfahren hat, die bekannten Gesetze des chemischen Gleichgewichtes ableiten kann. Der Begriff „bewegende Kraft“ (puissance motorice) wird mit dem modernen „freie Energie“ identifiziert. (BPar. [3.] **5**. 837—40.) NERNST.

Mathias Cantor, *Zur Chemie des Akkumulators.* Die Veränderung, welche die Elektroden eines Akkumulators erfahren, läfst sich durch Analyse der sie umspülenden Lsg. u. durch Auffangen der in Freiheit gesetzten Gase bestimmen; um auch

kleinere Veränderungen sicher nachweisen zu können, mufs die Menge des Elektrolyten möglichst klein gewählt u. jede der beiden Elektroden einzeln durch Kombination mit einer sich chemisch nicht verändernden Elektrode (Platindraht) untersucht werden.

Die Verfolgung des Ladungsverlaufes der negativen Platte lieferte folgende Resultate. Eine Aufnahme von Wasserstoff seitens der Elektrode wird durch die Ladung nicht bewirkt, weder durch Bildung saurer Salze oder durch Hydratisierung, noch durch Okklusion. Sicherlich erfolgt eine Reduktion des Bleisulfates im Sinne der Gleichung:

$$PbSO_4 + H_2 = Pb + H_2SO_4.$$

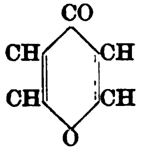
Das Bleioxyd wird wohl nur relativ wenig davon betroffen:

$$PbO_2 + H_2 = Pb + H_2O,$$

(wirksamer Wasserstoff), während ein anderer Teil des Wasserstoffes gasförmig entweicht. Das Verhältnis vom wirksamen zum elektrolytisch entwickelten Wasserstoffe steht wahrscheinlich mit der Kapazität im engen Zusammenhange. Die Wasserstoffentwickelung, welche man an der Kathode des geladenen ungeschlossenen Akkumulators beobachtet, beruht wahrscheinlich auf einer spontanen Zers. der Schwefelsäure durch das Blei; sie bedingt jedenfalls einen Energieverlust u. ist vermutlich für die Rückstandsbildung von Bedeutung.

Der zeitliche Verlauf des Ladungsvorganges ist nach Vf. folgendermafsen aufzufassen. Das in der Platte befindliche Bleioxyd wird im ersten Stadium in Bleisulfat übergeführt, wodurch sich die anfängliche Abnahme des Titers der Schwefelsäure erklärt. Der elektrolytisch entwickelte Wasserstoff reduziert aber andererseits das Bleisulfat unter Bild. von Schwefelsäure, was eine spätere Zunahme des Säuretiters zur Folge hat; das frisch reduzierte Blei zersetzt seinerseits die Säure unter Entwickelung von Wasserstoff u. Bildung von Sulfat. Die Ladung wird so lange fortschreiten können, bis zwischen den beiden reziproken Prozessen ein stationärer Zustand hergestellt ist. (RPh. **27.** 353—68. Wien.) NERNST.

J. W. **Brühl**, *Über das Pyron.* Im PULFRICH'schen Apparate wurde bei 40,3° die Brechung gemessen u. gefunden n_{Li} 1,51725, n_{na} 1,52383 u. n_{Tl} 1,52994. Durch Vergleich des Pyronspektrums mit dem des französischen Terpentinöls wurde H_α, H_β, H_γ, zu 1,51821; 1,53726; 1,54880 berechnet und daraus die Molekularbrechung $\mathfrak{M}_\alpha$ = 24,46, $\mathfrak{M}_{na}$ = 24,68. Aus den Atomrefraktionen (**91.** I. 481) berechnet sich $\mathfrak{M}_\alpha$ = 23,89, $\mathfrak{M}_{na}$ = 24,09, wenn man die Formel:



für Pyron zu Grunde legt. Auch aus der Moleculardispersion ergiebt sich die Richtigkeit dieser Formel.

Pyron hat $D^{40,3}_{4}$. = 1,1898. (B. **24.** 2450—55. 27/7. [15/7.] Heidelberg.) WAGNER.

W. H. **Perkin**, *Das Brechungsvermögen gewisser organischer Verbindungen bei verschiedenen Temperaturen.* Der Vf. wollte prüfen, ob in ähnlicher Weise wie das magnetische Drehungsvermögen auch das Lichtbrechungs- und Zerstreuungsvermögen sich bei Berücksichtigung der Änderung von D. beim Wechsel der Temperatur verändere. Er fand, dafs, wenn man das spezifische Refraktionsvermögen nach der Formel von GLADSTONE und DALE berechnet, die Werte mit steigender Temperatur zunehmen. Das Zerstreuungsvermögen nimmt mit steigender Temperatur ab. — In der Diskussion hob GLADSTONE hervor, hervor, dafs die Abnahme der Werte des Brechungsvermögens mit steigender Temperatur bei Berechnung nach der Formel des Vfs. für diese Formel spräche, weil ja bei Temperaturerhöhung die Fll. sich mehr

dem Gaszustande näherten, und das Brechungsvermögen eines Körpers im Gaszustande geringer sei wie als Fl. (LChS. [18/6.*]; ChN. **64.** 19—20). BODLÄNDER.

E. Vogel, *Über die Lage der Absorptionsstreifen u. die Lichtempfindlichkeit organischer Farbstoffe.* Die Untersuchung der Absorption des Fluoresceïns u. einer grofsen Anzahl seiner Halogenderivate geschah auf photographischem Wege, indem das von einem RUTHERFORD'schen Gitter gelieferte Spektrum auf Erythrosinsilberplatten gleichzeitig mit dem Sonnenspektrum aufgenommen wurde, so dafs unmittelbar die Wellenlängen der Dunkelheitsmaxima der Absorptionsstreifen mit grofser Genauigkeit abgelesen werden konnten; zweifellos ist die photographische Methode der Okularbeobachtung erheblich überlegen. Die Lsgg., welche in einem planparallelen Troge vor den Spalt des Spektralapparates gestellt wurden, kamen mit Ammoniak versetzt zur Anwendung, wodurch die Ggw. saurer Salze ausgeschlossen wurde; als Lösungsmittel dienten W. u. A. Es ergab sich im einzelnen, dafs Eintritt von Chlor in den Phtalsäurerest des Fluoresceïns keine der Anzahl der Cl-Atome proportionale Verschiebung des Absorptionsstreifens nach Rot erzeugte, dafs sie vielmehr je nach der Stelle, wo sich das Halogen anlagerte, eine verschiedene, u. zwar eine gröfsere war, wenn es in die Metastellung, als wenn es in die Orthostellung zum Carboxylreste des Fluoresceïns eintrat. Bei Brom hingegen war die Verschiebung sowohl bei der wss. wie bei der alkoh. Lsg. infolge seines Eintrittes in die Resorcinreste des Fluoresceïns proportional der Anzahl eingetretener Br-Atome. Eintritt von Jod schliefslich wirkte ähnlich, aber stärker, wie Brom. Ein allgemeines Gesetz über die Verschiebung des Absorptionsmaximums liefs sich jedoch nicht auffinden (vergl. auch **88.** 849.)

Die *Lichtempfindlichkeit* der Eosinfarbstoffe untersuchte Vf. in der Weise, dafs photographisches Rohpapier, welches mit einer Lsg. der Alkalisalze der verschiedenen Farbstoffe getränkt war, unter der VOGEL'schen Photometerskala dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt wurde. Es ergab sich, dafs durch Eintritt von Halogenen sowohl in die Resorcinreste wie auch in den Phtalsäurerest des Fluoresceïns die Lichtempfindlichkeit erhöht wurde, u. zwar stärker beim Eintritte in die Resorcinreste, als beim Eintritte in den Phtalsäurerest; bei sonst analoger Zus. sind die jodierten Fluoresceïne empfindlicher als die bromierten. Durch Einführung von Cl oder Br in den Phtalsäurerest der in den Resorcinresten bromierten oder jodierten Fluoresceïne wird ihre Lichtempfindlichkeit vermindert. Vf. macht es wahrscheinlich, dafs das Verbleichen der Eosinfarbstoffe am Lichte auf einem durch das Licht beförderten Reduktionsprozesse beruht.

Schliefslich wurde die optische *Sensibilisierung* untersucht, welche die Eosinfarbstoffe in Bromsilbergelatineplatten mit schwachem Jodsilbergehalte erzeugten; die gewonnenen Resultate, welche die sensibilisierende Wirkung der Eosinfarbstoffe bei kurzer und bei langer Expositionsdauer zum Ausdruck bringen, sind in graphischen Darstellungen niedergelegt, denen sich folgendes entnehmen läfst; sämtliche Eosinfarbstoffe wirken als Sensibilisatoren; die im Phtalsäurerest halogen substituierten Farbstoffe wirken schwächer als die in den Resorcinresten substituierten. Die im Phtalsäurerest und in den Resorcinresten substituierten Fluoresceïne sensibilisieren weniger als die nur in den Resorcinresten, aber besser als die nur im Phtalsäurerest substituierten. Alle jodierten Fluoresceïne sensibilisieren bedeutend besser als die analog zusammengesetzten chlorierten und bromierten. Die Silbersalze der Fluoresceïne wirken wesentlich stärker als ihre Alkalisalze und erhöhen sie insbesondere die Empfindlichkeit weiter ins Rot hinein; ferner ist die Blauempfindlichkeit im Verhältnis zu der Empfindlichkeit der sensibilisierten Stelle eine geringere. Die besten Sensibilisatoren unter allen Eosinfarbstoffen sind Tetrajodfluoresceïn (Erythrosin) u. Dijodfluoresceïn; weniger gut wirken die in den Resorcinresten jodierten u. aufserdem

im Phtalsäurerest chlorierten, bromierten oder geschwefelten Fluoresceïne. Bedeutend schlechter sensibilisieren die in den Resorcinresten bromierten, noch schlechter die in den Resorcinresten bromierten u. aufserdem noch im Phtalsäurerest substituierten Fluoresceïne u. am schlechtesten die nur im Phtalsäurerest substituierten Fluoresceïne sowie die Muttersubstanz selber, das Fluoresceïn.

Im allgemeinen sensibilisieren diejenigen Farbstoffe am besten, welche selber am lichtempfindlichsten sind; sehr auffallend ist ferner die vom Vf. gemachte Beobachtung, dafs die sensibilisierende Wirkung mit Abnahme der Fluorescenz wächst, welche er dahin deutet, dafs bei stark fluorescierenden Stoffen ein zu grofser Teil des Lichtes zur Fluorescenz verbraucht und so der chem. Wirksamkeit entzogen wird. (W. **43**. 449—73. 1/7. [Juni.] Berlin.) NERNST.

Carl Scheel, *Die Ausdehnung des Wassers mit der Temperatur.* Vf. thut zunächst dar, dafs bezüglich der Ausdehnung des W. noch Unsicherheiten vorhanden sind; er hat deshalb auf Veranlassung von PERNET darauf hinzielende Bestimmungen vorgenommen, bei welchen mit einem u. demselben Dilatometer die Ausdehnung von 0—100° gemessen werden sollte. Die vorliegende Arbeit berichtet vorläufig über die zwischen 0—33° erhaltenen Resultate. Da, wie erwähnt, das Dilatometer die gesamte Ausdehnung des W. von 0—100° zu bestimmen gestatten u. eine verhältnismäfsig kleine Länge besitzen sollte, so wurde zu beiden Seiten einer möglichst cylindrischen Kapillare, des sogen. Mefsrohres, ein System von Erweiterungen eingeschaltet, deren Vol. sich in Teilen des Mefsrohres ausdrücken liefs u. welche in jedem Systeme ein möglichst gleiches Volum besafsen. Die eine Reihe dieser Erweiterungen wurde durch den Ballon abgeschlossen, welcher das zu untersuchende W. aufnahm. Das benutzte Dilatometer hatte eine lichte Weite von 1,3 qmm und war 125 cm lang; als Einheitslänge des Mefsrohres wurde diejenige von 250 mm gewählt. Da die Ausdehnung des W. für 100° 4% des ganzen Volums beträgt, so ergab sich aus diesen Dimensionen, dafs die oberen Erweiterungen jede um 4% gröfser sein mufsten als die unteren. Ihr Volum mufste dasjenige sein, welches einer Länge von 260 mm des Mefsrohres entsprach; um die Intervalle übereinander greifen zu lassen, wurden die beiden dem Mefsrohre zunächst liegenden Erweiterungen etwas kleiner gewählt als die übrigen, u. der fehlende Betrag ins Mefsrohr verlegt, so dafs dieses eine Gesamtlänge von 320 mm erhielt. Die Erweiterungen hatten ellipsoidische Form. Da die Volumeinheit sich zu beiläufig 1,3 cbmm ergab u. die Ausdehnung

Grade	$V_0 = 1$	$V_{4,058} = 1$	Grade	$V_0 = 1$	$V_{4,058} = 1$
0	1,000 000	1,000 131	18	1,000 121 89	1,001 351
1	0,999 942 6	074	19	140 84	1 540
2	0 901 9	033	20	1,000 160 90	1 741
3	877 3	009	21	182 05	1 952
4	868 6	1,000 000	22	204 24	2 174
5	875 4	7	23	227 49	2 407
6	897 3	1,000 029	24	251 75	2 649
7	933 9	65	25	277 01	2 902
8	984 5	1,000 116	26	303 26	3 165
9	1,000 050 1	182	27	330 48	3 437
10	128 9	260	28	358 70	3 719
11	221 2	353	29	387 78	4 010
12	326 6	458	30	417 82	4 310
13	444 8	576	31	448 78	4 620
14	575 6	707	32	480 64	4 939
15	718 7	850	33	513 40	1,005 261
16	873 8	1,001 005			
17	1,001 040 6	1,001 172			

des W. bei 100° etwa 0,04 des Ganzen beträgt, so war die Gröſse des das W. fassenden Ballons 25 × 2500 × 1,3 = 81 ccm. Auſserdem wurden die Kaliberkorrektionen des Dilatometers, seine Druckkoeffizienten, das Volum der Gefäſse, die Skaleneinheit u. die Ausdehnung des Glases genau festgestellt. Die Ausdehnung des W. zwischen 0 u. 33° wurde durch Vergleichung des Dilatometers mit je zwei Quecksilberthermometern in einem Wasserbade von konstanter Temperatur ermittelt. Die absolute Ausdehnung des W. ergab sich zu 0,040 805 9, das Minimum bei 4,058°. Die Resultate zwischen 0—33° C. zeigt vorstehende Tabelle:

Die Versuche scheinen die Ansicht PERNET's zu bestätigen, daſs die vom internationalen Bureaux angenommenen Werte zu klein sind. (Diss. Berlin 1890. Physikal.-techn. Reichsanstalt.) PROSKAUER.

Ernst Beckmann, *Zur Praxis der Bestimmung von Molekulargewichten nach der Siedemethode.* Es ist Vf. gelungen, seine Methode (**89**. I. 208; **91**. I. 120) durch einige einfache Abänderungen auch für höher siedende Lösungsmittel brauchbar zu machen. Das Siedegefäſs *A* (Fig. 31), welches dieselbe Form wie das Gefriergefäſs an dem vom Vf. früher (**88**. 1405) angegebenen Apparate erhalten hat, ist 2,5 cm weit, am Boden mit eingeschmolzenem Platindrahte versehen und erhält eine 3—4 cm hohe Füllung von Glaskügelchen; mittels eines Korks wird das Thermometer eingesetzt. Das Siedegefäſs ist vom (besonders gezeichneten) Dampfmantel *B* umgeben, worin etwa 20 ccm Lösungsmittel sich befinden; zwischen beiden liegt eine unten vorstehende Rolle Asbest *a* und beide sind mit Rückfluſskühlern K_1 u. K_2 versehen. Der Heizkasten *C* ist aus Asbestpappe durch Verkleben mit Wasserglas hergestellt.

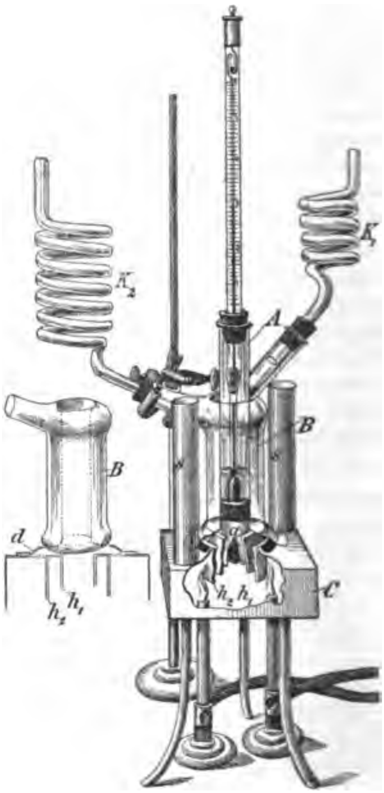


Fig. 31.

Zum Heizen können gewöhnliche Bunsenbrenner dienen, welche gemäſs der Zeichnung seitlich am Dampfmantel aufzustellen sind. Wo die Flammen auf die Heizfläche treffen, befinden sich mit Drahtnetz und Asbestpapier beklebte sichelförmige Auschnitte, die ihrerseits vom Rande *d* eines Asbestschälchens überwölbt werden. Die Ringe h_1 u. h_2 sollen das Siedegefäſs vor direkter Flammenwirkung schützen; *ss* sind Abzugsröhren aus Asbestpapier für die Flammengase. Nötigenfalls heizt man auſserdem noch das Siedegefäſs selber durch eine dasselbe nicht ganz berührende Sparflamme; meistens ist jedoch die von dem Dampfmantel zugeführte Wärme ausreichend, um auch die innere Fl. in volles Sieden zu bringen. Das richtige Sieden wird, wie früher an der konstanten Einstellung des Thermometers erkannt.

Die beschriebene Abänderung des Apparates bietet auſserdem noch den Vorteil,

dafs er mit weit geringeren Mengen Lösungsmittel und demgemäfs mit weniger gelöster Substanz zu arbeiten gestattet; aufserdem stellt er sich rascher auf konstante Temperatur ein. Der Dampfmantel kann, wenn man auf Durchsichtigkeit des Apparates verzichten will, auch aus Kupfer oder einem anderen Metall hergestellt werden. Die mit Anwendung von Anilin (molekulare Siedepunktserhöhung = 32,2), Phenol (30,4), Wasser (5,2), Benzol (26,7), Äthylalkohol (11,5), Chloroform (36,6), Äthyläther (21,1) als Lösungsmittel ausgeführten Bestimmungen beweisen die Brauchbarkeit der Methode auch in ihrer neuen Gestalt. (ZP. **8.** 223—28. 24/7. [15/6.] Physik.-chem. Lab. Leipzig.) NERNST.

H. Le Chatelier, *Über die molekularen Veränderungen der Metalle nach ihrer elektrischen Leitfähigkeit.* Bei einer grofsen Anzahl reiner Metalle und Legierungen deutet eine plötzliche Änderung der Leitfähigkeit auf molekulare Umwandlungen, welche im übrigen denen der krystallisierten Stoffe vergleichbar sind. Es ist jedoch nicht der absolute Wert des Leitungsvermögens, sondern sein Temperaturkoeffizient, welcher sich sprungweise ändert. Der Umwandlungspunkt des *Eisens* (850°) ist unabhängig von der Gegenwart gröfserer oder geringerer Mengen von Kohlenstoff oder Silicium, was dafür spricht, dafs man es mit einem mechanischen Gemenge, keiner festen Lösung, zu thun hat. Legierungen von Eisen u. Nickel weisen einen nahezu geradlinigen Gang der Leitfähigkeitskurve auf, trotzdem beide Metalle in reinem Zustande Umwandlungspunkte besitzen (850 u. 340°); dies ist wohl dahin zu deuten, dafs man es hier mit einem molekularen Gemenge zu thun hat. Ferronickel (25% Ni, 0,8% C) ist ein Beispiel einer pseudo-umkehrbaren Umwandlung, welche sich beim Erwärmen u. Abkühlen an zwei verschiedenen, aber scharf bestimmten Punkten vollzieht. Die Umwandlung des *Neusilbers* vollzieht sich allmählich in einem Temperaturintervall von 100° u. prägt sich in der Kurve durch einen zwischen einem Maximum u. einem Minimum gelegenen Inflexionspunkt aus; Nickel u. Kupfer bilden hiernach ebenfalls eine feste Lsg. Es verhalten sich die Metalle bezüglich ihrer Umwandlungen also im grofsen und ganzen wie die anderen Stoffe. — Silber vermag oberhalb 600° Wasserstoff zu absorbieren; da diese Absorption eine Erniedrigung des E. hervorbringt, so erklärt sich die Ursache der Abweichungen, welche die von VIOLLE und von PIONCHON mittels scheinbar übereinstimmender Methoden ausgeführten Messungen aufweisen. (ZP. **8.** 183—88. 24/6.; BPar. [3.] **5.** 840—43.) NERNST.

Al. Moulin, *Beziehung zwischen Atomgewicht u. Dichte im flüssigen Zustande.* Der Vf., welchem die zahlreichen Untersuchungen über Molekularvolume der Fll. unbekannt geblieben zu sein scheinen, entwickelt die ersten Anfänge der KOPP'schen Theorie. (Cr. **112.** 1209—11. [25/5.*].) NERNST.

G. A. W. Kahlbaum, *Eine Bemerkung.* Dieselbe ist rein persönlicher Natur und richtet sich gegen G. C. SCHMIDT (**91.** II. 100). (ZP. **8.** 140.) NERNST.

V. v. Türin, *Bemerkung.* Vf. macht darauf aufmerksam, dafs er die von G. MEYER (**91.** II. 152) in Anwendung gebrachte Methode der Molekulargewichtsbestimmung von Metallen bereits am 29. Nov. 1890 in einem Vortrage, welchen Vf. in der russischen physiko-chemischen Gesellschaft hielt, zur Berechnung der Messungen LINDECK's (W. **35.** 311) benutzt habe. (ZP. **8.** 141.) NERNST.

A. Winkelmann, *Berichtigung zur spezifischen Wärme des Quecksilbers.* Von HEILBORN (**91.** I. 485) und MILTHALER (**89.** II. 497) ist versehentlich für die spez. Wärme des Quecksilbers bei 0° der Wert 0,0336 anstatt 0,03336 als Zahl des Vf. eingeführt worden. (ZP. **8.** 142.) NERNST.

Philippe-A. Guye, *Bestimmung des Molekulargewichts beim kritischen Punkte.* Nach VAN DER WAALS berechnet sich die kritische Dichte eines Stoffes bezogen auf Luft annähernd zu:

$$d = \frac{T}{2.67.\varphi.\pi.273 \times 0,001293},$$

in welcher Formel T, φ, π die kritischen Daten (Temperatur, Druck, Volum) bezeichnen; Vf. findet die Formel jedoch unzureichend u. führt an Stelle des Faktors 2,67 eine Interpolationsformel:

$$A(1 + BT)$$

ein, deren Konstanten A und B aus den Bestimmungen, welche am Stickstoff und Jodbenzol ausgeführt sind:

$$A = 2,648 \quad \text{und} \quad B = 0,0009345$$

sich ergeben, so daſs schlieſslich:

$$d = 1146 \frac{T\delta}{\pi(1070 + T)}$$

resultiert, worin δ die kritische Dichte bezogen auf W. bedeutet; diese Formel führt für die unten aufgeführten Substanzen zu folgenden Werten:

		d	$\frac{M}{28,87}$
Wasserstoff	H_2	0,068	0,069
Äthylen	C_2H_4	0,99—0,87	0,97
Kohlensäure	CO_2	1,5—1,6	1,5
Schweflige Säure	SO_2	2,2	2,2
Äthylalkohol	C_2H_6O	1,6—1,7	1,6
Propylalkohol (normal)	C_3H_8O	2,1	2,1
Chlorbenzol	C_6H_5Cl	3,9	3,9
Jodbenzol	C_6H_5J	7,1	7,1

In der letzten Kolumne sind die theoretischen Dichten nach der Formel:

$$d = \frac{M}{28,87}$$

aus den Molekulargewichten M der einzelnen Substanzen berechnet und ergeben sie sich mit den Werten in guter Übereinstimmung, welche die Formel des Vf's. liefert. (Cr. **112**. 1257—58. [1/6.*].) Nernst.

W. Timofejew, *Spezifische Wärme einiger Lösungen.* Nach der Methode von Berthelot wurden die spezifischen Wärmen der Lösungen von $HgCl_2$ u. CdJ_2 in Methyl- u. Äthylalkohol, sowie in W. bestimmt. Es ergab sich die Molekularwärme der beiden Salze in den zwei zuerst aufgeführten Lösungsmitteln zwischen Temperaturen von 10—50° von der Konzentration unabhängig u. nahe 52, so daſs sich mittels dieses Wertes u. aus den spezifischen Wärmen der beiden A.:

0,567 55 + 0,001 633 t (Methylalkohol) u. 0,535 74 + 0,002 132 t (Äthylalkohol)

diejenige der Lsg. in guter Übereinstimmung mit dem Experimente berechnen läſst. Das Wasser hingegen nimmt auch hier als Lösungsmittel eine exzeptionelle Stellung ein; die Molekularwärme des Jodkadmiums nämlich betrug 21 für eine Lösung $CdJ_2 + 100 H_2O$ u. 27,9 für eine Lsg. $CdJ_2 + 25 H_2O$, ist also kleiner u. mit der Konzentration veränderlich. (Cr. **112**. 1261—63. [1/6.*].) Nernst.

A. Schükarew, *Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen Metallen u. Halogenen.* Die Metalle wurden in dünnen Platten angewendet, welche cylindrisch aufgerollt mit Salzsäure angeätzt u. hierauf in wss. Chlor-, Brom- oder Jodlsgg. bekannter Konzentration eingetaucht wurden, deren Konzentrationsabnahme Vf. nach 15 Minuten bestimmte; die Versuchstemperatur betrug 16—18°. Geht man von der Annahme aus,

dafs die Auflösungsgeschwindigkeit unter sonst gleichen Umständen in jedem Augenblicke dem Gehalte C der Lsg. proportional sei, so mufs:

$$k = \frac{ln C_0 - ln C}{T},$$

worin C_0 die anfängliche u. C die zur Zeit T vorhandene Konzentration des Haloids bedeutet, bei gegebener Temperatur konstant sein. Thatsächlich erwies sich aber k von dem Werte der Anfangskonzentration nicht unbedeutend abhängig, was sich vermutlich in erster Linie aus dem verzögernden Einflufs erklärt, welchen die Bildung des Halogensalzes des betreffenden Metalles in der Lsg. auf die Angriffsgeschwindigkeit des freien Halogens ausübt.

Zur Untersuchung gelangten Zn, Al, Fe, Cu, Sn; auffallender Weise war der Wert von k in allen Fällen ziemlich der gleiche, u. dementsprechend unabhängig von der Natur des Metalles u. des Halogens; die Mengen der in einem gegebenen Zeitraume reagierenden Halogene sind also bei gleichen oder äquivalenten Konzentrationen bei Anwendung beliebiger Metalle (mit gleichen wirksamen Oberflächen) gleich grofs oder äquivalent, u. die Mengen der in Lsg. gehenden Metalle sind entsprechend unter sonst gleichen Umständen ihrem Atomgewichte direkt u. ihrer Valenz umgekehrt proportional. (Dieses sehr auffällige u. unerwartete Gesetz würde natürlich z. B. bei Platin, welches sich fast gar nicht löst, hinfällig werden. D. Ref.) (ZP. **8.** 76 bis 82. 3/7. [März.] Moskau.) NERNST.

Anorganische Chemie.

A. Leduc, *Über die Dichten des Sauerstoffes, Wasserstoffes und Stickstoffes.* Nach dem REGNAULT'schen Verfahren, das aber in manchen Einzelheiten modifiziert worden ist, wurde D. der Luft des Sauerstoffes, Wasserstoffes und Stickstoffes bestimmt. Bei der Berechnung der Zahlen wurde die Korrektion wegen der Volumveränderung, die der Ballon beim Evakuieren erleidet (vgl. RAYLEIGH **88.** 459 und CRAFTS **88.** 994) in Anwendung gebracht. Es ergab sich das Gewicht von 1 l Luft = 1,2633 g, von 1 l Wasserstoff = 0,08984; D. des Wasserstoffes ist 0,06948, des Sauerstoffes 1,10506, des Stickstoffes 0,97203. Daraus berechnet sich der Gehalt der Luft an Sauerstoff zu 23,235 Gewichtsproz. = 21,026 Volumproz. Das Atomgewicht des Stickstoffes ist danach 13,99, des Sauerstoffes 15,905. Der Wasserstoff wurde teils durch Elektrolyse von Kalilauge, teils aus Zink und H_2SO_4, der Sauerstoff durch Elektrolyse von sauren und von alkalischen Lösungen, der Stickstoff durch Leiten von Luft über erhitztes Kupfer (vergl. **91.** II. 418) bereitet. (Cr. **113.** 186—189; [27/7.*].) BODLÄNDER.

Ed. Donath, *Darstellung von Schwefelammonium.* Um sich schnell Schwefelammoniumlsg. zu bereiten, bringt man in eine tubulierte Retorte eine Lsg. von 1 Teil krystallisiertem Schwefelnatrium in $2^1/_2$ Teilen h. W. und dazu $^1/_2$ Teil Salmiak und destilliert die Hälfte der Fl. ab. Das gelb gefärbte Destillat ist sehr konzentriert u. besitzt die zum Gebrauche in der Analyse nötigen Eigenschaften. (ChZ. **15.** 1021.) BODLÄNDER.

C. Poulenc, *Über eine neue gasförmige Verbindung, das Phosphorpentafluochlorid.* Phosphortrifluorid tritt mit dem gleichen Volum Chlorgas leicht unter Kontraktion des Gasgemenges auf die Hälfte zusammen, und es bildet sich das *Phosphorpentafluochlorid*, PF_3Cl_2; dasselbe ist ein farbloses Gas von starkem, reizendem Geruch, welches an der Luft nicht brennt und durch kochendes W. und Lsgg. der Alkalien und Erdalkalien unter Zers. aufgenommen wird. Die DD. ist 5,40, berechnet 5,46. Bei 250° zerfällt das Gas in Phosphorpentafluorid und festes Phosphor-

pentachlorid. Mit S entsteht Chlorschwefel und eine neue gasförmige Verb. von höchst unangenehmem Geruche, das *Phosphorsulfofluorid*, PF_3S, welches mit W. und Lsgg. von Alkalien sich unter Bildung von HF, Phosphorsäure und H_2S zersetzt. Mit Phosphor auf 120° erwärmt, bildet das Pentafluochlorid Phosphortrifluorid und Trichlorid. Natrium absorbiert das Pentafluochlorid vollständig, Magnesium, Aluminium, Eisen, Nickel, Blei, Zinn absorbieren das Chlor und machen Phosphortrifluorid frei; auch Quecksilber bewirkt dieselbe Umsetzung in der Kälte langsam, in der Wärme rasch. Spuren von W. setzen sich mit dem Pentafluochlorid unter Bildung von HCl und Phosphoroxyfluorid, PF_3O, um, durch viel W. wird das letztere in Phosphorsäure und Flufssäure zerlegt. Mit gasförmigem NH_3 entsteht nach der Gleichung:

$$PF_3Cl_2 + 4NH_3 = PF_3(NH_2)_2 + 2NH_4Cl$$

das *Fluorphosphamid*, $PF_3(NH_2)_2$, ein fester, weifser, leichter, in W. l. Körper. Wasserfreier A. absorbiert das Phosphorpentafluochlorid unter Zers. — Während das Phosphorpentafluorid ein sehr beständiger Körper ist (vgl. Moissan **91**. II. 245), verhält sich demnach das Pentafluochlorid dem Pentachlorid ähnlich, indem es die beiden Chloratome sehr leicht abspaltet. (Cr. **123**. 75—78 [13/7.*].) Bodländer.

L. Marchlewski, *Über die Reaktion zwischen Arsenwasserstoff und Silbernitrat.* Sie soll sich nach Lassaigne nach:

$$2AsH_3 + 12AgNO_3 + 3H_2O = As_2O_3 + 12HNO_3 + 12Ag$$

vollziehen. Da aber Silber, wenigstens feinverteiltes, auch von sehr verdünnter — 0,4%iger — HNO_3 angegriffen wird, ist es unmöglich, auf die obige Formel eine quantitative As-Bestimmung zu gründen. (B. **24**. 2269—71. 27/7. [6/7.] Zürich. Chem.-techn. Lab. d. Polyt.) Wagner.

Fritz Ebel, *Über einige Salze der Antimonsäure.* Vf. hat aus dem Natriumantimoniat, $Na_2H_2Sb_2O_7$, welches zwischen 5—6 Mol. W. enthält, folgende Salze dargestellt: 1. Das Bariumantimoniat, $BaSb_2O_6 + 5H_2O$; das bei 100° getrocknete Salz besafs die Zus. $2BaSb_2O_6 + 5H_2O$, bei weiterem Trocknen $BaSb_2O_6 + 2H_2O$, zwischen 225—250° $2BaSb_2O_6 + 3H_2O$, u. bei 300° $BaSb_2O_6 + H_2O$. — 2. Das Berylliumantimoniat, $BeSb_2O_6 + 6H_2O$, verhielt sich beim Erhitzen ebenso wie das Ba-Salz. — 3. Das Silberantimoniat hat, zwischen 80—86° C. gefällt, die Zus. $Ag_2Sb_2O_6 + 3H_2O$, bei 100° getrocknet $4Ag_2Sb_2O_6 + 5H_2O$, bei 125° $Ag_2Sb_2O_6 + H_2O$, zwischen 150—200° $7Ag_2Sb_2O_6 + 4H_2O$. — 4. Das Kupferantimoniat, $CuSb_2O_6 + 5H_2O$. 5. Das Bleiantimoniat, $PbSb_2O_6 + 5H_2O$, bei 24°C. gefällt, $PbSb_2O_6 + 4H_2O$, bei Siedehitze gefällt. — 6. Das Kadmiumantimoniat besitzt, bei 35° C. gefällt, die Zus. $CdSb_2O_6 + 6H_2O$, bei 100° gefällt $2CdSb_2O_6 + 7H_2O$. — 7. Zinkantimoniat, $ZnSb_2O_6 + 5H_2O$, bei Siedehitze $2H_2O$. — 8. Das Manganantimoniat hat, wenn seine Darst. wenige Grade unter K. des Wassers erfolgt, die Formel $MnSb_2O_6 + 5H_2O$. — 9. Das amorphe Nickelantimoniat hat $6H_2O$, das krystallisierte $12H_2O$. — 10. Ebenso die beiden entsprechenden Kobaltsalze. Die Antimonsäure vermag also mit den ein- u. zweiwertigen Metallen, mit Ausnahme von Kalium u. Natrium, Salze zu bilden, welche sich von der Metantimonsäure, $HSbO_3$, ableiten. Dagegen sind die Ferri- u. Aluminiumsalze Orthoantimoniate, von denen das erste die Zus. $Fe_2(SbO_4)_2 + 7H_2O$, das zweite $Al_2(SbO_4)_2 + 9H_2O$ besitzt. Ein Quecksilberantimoniat scheint nicht zu existieren. Das Manganantimoniat nimmt beim längeren Liegen an der Luft eine rötlichgraue Farbe an, während sich das Silbersalz dunkelgrau färbt, ohne dafs jedoch beide Salze hierbei ihre Zus. verändern. Der Wassergehalt der Salze ist von der Fällungstemperatur abhängig, u. zwar sind die bei gewöhnlicher Temperatur gefällten Antimoniate die an W. ärmeren. Konstitutionswasser ist nicht vorhanden. In k. W. sind die einzelnen Verbb. kaum, in

sd. W. jedoch in höherem Grade l., HCl l. die meisten Salze, durch HNO_3 wird aus der Mehrzahl derselben die Antimonsäure als weifser Nd. quantitativ niedergeschlagen. (Diss. Berlin 1890. [13/12.] Techn. Hochsch.) PROSKAUER.

A. Besson, *Verbindung des Borbromids mit Phosphorwasserstoff, Borphosphid.* Bei gewöhnlicher Temperatur vereinigt sich Borbromid mit Phosphorwasserstoff zu einem festen, weifsen, amorphen, sehr leichten Körper der Zus. $BBr_3.PH_3$. Derselbe zers. sich an der Luft sehr schnell unter Entzündung und mufs in einer Atmosphäre eines inerten Gases, CO_2 oder Wasserstoff, untersucht werden. Er hat bei gewöhnlicher Temperatur fast gar keine Dissociationsspannung, aber schon bei 150° ist die Dissociation sehr beträchtlich, und man kann in einem Strome von CO_2 oder H_2 den Körper sublimieren, wonach man ihn in kleinen durchsichtigen, sehr stark lichtbrechenden Krystallen erhält. Durch W. wird er schnell zerlegt, und es entweicht PH_3, welcher sich von selbst entzündet. Auf 300° erhitzt, wird der Körper gelb und dann braun; es entweicht HBr und ein bromfreier Körper der Zus. PB, *Borphosphid,* bleibt zurück. Derselbe hat D. sehr nahe = 1, er ist wie amorphes Bor entzündlich und in W., in h. konz. Alkalilsgg. unter Entwickelung von Phosphorwasserstoff l. HNO_3 l. den Körper mit grofser Heftigkeit. Erhitzt man das Borphosphid im Wasserstoffatome, so fängt bei Rotglut Phosphor an zu entweichen, aber selbst bei mehrstündiger Versuchsdauer enthält der Rückstand immer noch Phosphor; vielleicht existiert noch eine zweite beständigere Verb. von Bor mit Phosphor. Wenn man die Erhitzung des Borphosphids im Stickstoffstrome vornimmt, so entweicht gleichfalls Phosphor, aber das Bor nimmt an dessen Stelle Stickstoff auf, da das Prod., mit Natronkalk erhitzt, Phosphorwasserstoff und NH_3 abgiebt. Das ursprüngliche Borphosphid läfst bei Behandlung mit Natronkalk Phosphorwasserstoff entweichen. (Cr. **113.** 78—80; [13/7.*].) BODLÄNDER.

E. Chuard, *Über eine Entstehungsart der Mineralsulfide.* Die Bronzen, welche in den Pfahlbauten der schweizer Seen aufgefunden worden sind, zeigen je nach ihrem Fundort drei verschiedene Arten der Verwitterung. Die in der Erde vergrabenen sind mit einer aus Malachit u. Zinnoxyd bestehenden Patina bedeckt, unter der sich Kupferoxydul befindet. Die im W. mit der einen Seite auf dem Schlammgrund aufliegenden Bronzen sind auf dieser Seite nur wenig verändert auf der von W. umgebenen, aber aufsen von einer Kalkschicht, darunter von einer Malachitschicht mit Zinnoxyd und darunter von einer Schicht von Cu_2O, das zuweilen gut krystallisiert ist, umgeben. Unter dem Kupferoxydul liegt das Metall, wenn es nicht gänzlich verwittert ist.

Ganz verschieden verhalten sich diejenigen Bronzen, die ganz vom Schlamm des Seebodens umgeben waren. Sie haben eine hellgrüne Färbung u. metallischen Glanz; derselbe rührt aber nicht von der Bronze her, sondern von einer 0,1—0,2 mm dicken Schicht, die sich vom Metall ziemlich leicht ablösen läfst. Diese Schicht enthält 27,09% S, 5,07% Sn, 31,05% Fe u. 33,97% Cu, der Rest ist Zink. Die Schicht besteht also aus zinnhaltigem *Kupferkies,* das sich gebildet hat, ohne dafs eine Wirkung von schwefel- oder eisenhaltigen Mineralwässern in Frage kommen könnte. (Cr. **113.** 194—96. [27/7.*] Lausanne.) BODLÄNDER.

L. Ouvrard, *Untersuchungen über die Zirkonate der Erdalkalien.* Nach derselben Methode, nach der der Vf. die Zirkonate des Lithiums dargestellt hatte (**91.** II. 248), liefs er auch ZrO_2 auf geschmolzenes Chlorcalcium einwirken. Bei der Temperatur des Bunsenbrenners scheint sich die ZrO_2 nicht zu lösen, aber nach mehrstündiger Erwärmung bilden sich Krystalle, die in Säuren unl. sind, und deren Zus. der Formel $CaO.ZrO_2$ entspricht. Die Krystalle sind würfelähnlich u. nach der Unters. von BOURGEOIS in ihrem optischen Verhalten dem Kalkstannat von DITTE $CaO.SnO_2$ und dem Perowskit, $CaO.TiO_2$ ähnlich. Wird an Stelle der Zirkonsäure Zirkon angewandt, so entsteht bei Rotglut dieselbe Verb. neben amorphem Kalk-

silikat, bei Weifsglut aber bilden sich monokline Krystalle, die lebhafte Polarisationsfarben u. schiefe Auslöschung zeigen; sie haben die Zus. $CaO.SiO_2.ZrO_2$ u. sind dem Titanit u. dem Kalksilikostannat von Bourgeois isomorph.

Auf Strontiumchlorid u. Bariumchlorid reagiert Zirkonsäure schwieriger als auf Calciumchlorid. Die Krystalle sind gelb gefärbt, aber sonst dem Kalkzirkonat ähnlich; die Zusammensetzung ist $SrO.ZrO_2$ u. $BaO.ZrO_2$. — Es geht aus diesen Untersuchungen die Analogie zwischen Zirkonium, Zinn und Titan hervor. (Cr. **113.** 80—82. [13/7.*].) Bodländer.

E. Péchard, *Eine explosive Verbindung, welche durch Einwirkung von Barytwasser auf Chromsäure bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd entsteht.* Zu einer sehr verd. Lsg. von Chromsäure (8 g pro Liter) setzt man überschüssiges Superoxyd. Die Fl. wird tiefblau u. bleibt, wenn die Temperatur hinreichend niedrig ist, einige Zeit unverändert. Man fügt dann das ebenfalls abgekühlte Barytwasser hinzu, bis die anfangs saure Fl. alkal. geworden ist. Es entsteht ein anfangs gelblicher, dann gelbbrauner Nd., wobei eine O-Entwickelung das Ende der Rk. anzeigt. Man giefst alsdann das Prod. schnell in eine grofse Menge W. und wäscht durch Dekantation aus. Der Nd. wird im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Derselbe explodiert heftig durch Schlag oder Wärme, wobei neutrales Ba-Chromat, vermischt mit etwas überschüssigem Baryt, zurückbleibt. In Berührung mit der Substanz nimmt verd. Schwefelsäure eine blaue Farbe an, die unter O-Entwickelung rasch verschwindet. Zur Analyse läfst man die Substanz, nachdem sie mit viel durch HCl gereinigtem und gut getrocknetem Sande vermischt ist, im Vakuum explodieren und bestimmt den freigewordenen Sauerstoff, sowie die anderen Prodd. Die Bestimmungen führten zu der Formel $BaCrO_5$ oder vielleicht $BaO_2.CrO_3$. (Cr. **113.** 39—41. [6/7.*].) Sachsse.

Otto Sautermeister, *Die Prüfung des metallischen Eisens auf Arsen.* Nach der dritten Auflage des Arzneibuches für das Deutsche Reich wird gepulvertes und reduziertes metallisches Eisen auf Arsen geprüft, indem man es mit HCl in den Marsh'schen Apparat bringt u. untersucht, ob das entwickelte Gas angezündet auf einer Porzellanschale Flecken hervorbringt. Die Methode ist falsch, weil man 0,1 g arseniger Säure zu Eisen und HCl in den Apparat bringen kann, ohne dafs Arsenflecken auftreten. Das Arsen wird aus der arsenigen Säure durch den Wasserstoff und das Eisenchlorür zu Metall reduziert und ist im unl. Rückstande enthalten, in welchem es bei der Prüfung gesucht u. leicht durch Lösen in mit $KClO_3$ versetzter HCl u. Behandlung mit dem Bettendorf'schen Reagens nachgewiesen werden kann. Wird Zink zu dem Eisen gesetzt, so treten die Arsenflecken bei geringem Arsengehalt auf. Eisenchlorür reduziert für sich arsenige Säure nicht zu Arsen. Auch *Antimon* bewirkt, als Chlorid zum Eisen und der HCl gesetzt, keine Antimonflecken auf dem Porzellan. — Die Thatsache, dafs Eisen u. HCl die As_2O_3 zu metallischem Arsen nicht zu Arsenwasserstoff reduzieren, war Wöhler schon 1839 bekannt, scheint aber in Vergessenheit geraten zu sein. (ChZ. **15.** 1021—22.) Bodländer.

Ludwig Mond u. **Friedrich Quincke**, *Über eine flüchtige Verb des Eisens mit Kohlenoxyd.* (B. **24.** 2248—50. 13/7. [1/7.] London. — C. **91.** II. 249.) Wgr.

Julius Garnier, *Bemerkungen über den Transport von metallischem Eisen und Nickel durch Kohlenoxydgas.* 1. Im Anschlusse an die Unterss. von Berthelot (**91.** II. 250) über die flüchtigen Verbb. von CO mit Eisen u. Nickel teilt der Vf. drei Beobachtungen aus der metallurgischen Praxis mit, die vielleicht mit jenem Gegenstande zusammenhängen. In den mit Holzkohle betriebenen Hochöfen von Vierron wurde 1861 u. 1862 zuweilen beobachtet, dafs die CO-haltigen, ziemlich kalten Gase, die aus dem Hochofen entweichen u. die für gewöhnlich mit der blauen CO-Flamme verbrannten, einem dicken Rauche glichen, mit weifser Flamme verbrannten und einen eisenhaltigen Staub absetzten. Die Erscheinung trat ein, wenn die Hochöfen sich einmal längere Zeit stärker abkühlten bei langsamerem Entweichen der Gase

als bei normalem Gange. Der Vf. glaubt, daſs das in den oberen Teilen des Hohofens befindliche Eisenoxyd durch das CO reduziert worden u. daſs das Eisen mit dem CO die flüchtige CO-Verbindung eingegangen sein kann. In den mit Koks betriebenen Hohöfen tritt eine solche Erscheinung niemals auf, vermutlich weil in diesen die Reduktion des Eisens in einer tieferen u. für die Entstehung des Eisencarbonyls zu heiſsen Zone von statten geht.

2. In Siemens-Martinöfen, in denen Ferronickel geschmolzen wurde, wurde in den Gallerien, in denen die Gase zum Kamin, der ziemlich weit entfernt war, abgeleitet wurde, u. in den Wölbungen der Siemensöfen ein metallischer Staub gefunden, der im letzteren Falle 7,8% Ni, 0,3% Fe, 79,1% NiO, 9,6% Fe_2O_3 u. 3% Kieselsäure enthielt. Vielleicht rührt dieser Staub von der Oxydation metallischer Teile her, die zuweilen beim Aufwallen des Bades weit weggeschleudert wurden, vielleicht aber auch hatte er sich aus einer Ni-CO-Verb. abgeschieden.

3. Beim Schmelzen von 20 kg einer Mischung aus metallischem Nickel, Stahl u. Guſseisen, die 20 Tle. Nickel auf 80 Tle. Eisen enthielt, im Graphittiegel, wobei die Schmelze mit Fluſsmitteln bedeckt war, wurde, als der Tiegel vom Feuer genommen u. auf den Boden gestellt, u. als die Decke weggenommen wurde, beobachtet, daſs eine Funkengarbe bis 6 m hoch aufstieg, wobei $^2/_3$ des Metalles aus dem Tiegel entwichen. Vielleicht hatten sich hier besondere Carbonyle gebildet, die in der Legierung gelöst waren u. beim Entfernen der Decke plötzlich entwichen u. sich in Berührung mit der Luft entzündeten. (Cr. **113**. 89—91. [27/7.*].) Bodländer.

Engel, *Farbenänderungen der Kobaltsalze in Lösungen.* (Vergl. **91**. II. 338). Lauth hat die Bemerkung gemacht, daſs diejenigen Chloride, welche Cellulose in Hydrocellulose überführen, Beizmittel seien; dies gilt auch für das Kobaltchlorid, welches durch die Cellulose zers. wird, indem diese das Oxyd fixiert. — Wäre die Ansicht von Le Chatelier richtig, daſs die Farbenänderung von Rosa in Blau durch Entwässerung des gelösten Salzes zu Stande kommt, so müſsten auch Glycerin, Chlorzink u. andere wasserentziehende Mittel, die auf $CoCl_2$ chemisch nicht wirken, dessen Lsg. eine blaue Farbe erteilen, was aber nicht der Fall ist.

Gegen die Theorie von Engel führt **Le Chatelier** noch an, daſs rosa u. blaue $CoCl_2$-Lsgg. sich gegen Kalkcarbonat gleich verhalten. Vielleicht findet neben der Hydratation noch eine Bildung von Molekülaggregaten des gelösten Salzes bei der Farbenänderung statt. **Meyerhoffer** glaubt, daſs die Ionen des Kobalts die Rosafärbung bewirken. **Wyrouboff** bemerkt, daſs eine noch so konzentrierte $CoCl_2$-Lsg. nie bei gewöhnlicher Temperatur blau ist. (BPar. [3.] **6**. 83—84. [26/6.*].) Bodl.

P. Schützenberger, *Über die Flüchtigkeit des Nickels unter dem Einflusse der Chlorwasserstoffsäure.* Wenn man wasserfreies Nickelchlorid im Wasserstoffstrome auf Dunkelrotglut erhitzt, so wird es reduziert; das Gemenge aus Wasserstoff und HCl enthält eine gasförmige Nickelverb., aus der sich, wenn man das Rohr an einer Stelle erhitzt, Nickelchlorid vor u. hinter der erhitzten Stelle als gelbgrüner, ringförmiger Beschlag niederschlägt. Nickelchlorid ist zwar selbst bei Rotglut flüchtig, u. man könnte glauben, daſs das in den kälteren Teilen der Röhre verdichtete $NiCl_2$ mechanisch durch den HCl-Strom mitgerissen wird. Dagegen spricht aber, daſs man das Gas durch Glaswolle filtrieren u. darauf noch durch ein schlangenförmig gebogenes, 4 m langes Glasrohr leiten kann, ohne daſs sich etwas $NiCl_2$ niederschlägt. Erst wenn man hinter der Schlange das Gas in einem schwer schmelzbaren Rohre erwärmt, bildet sich der ringförmige Beschlag von $NiCl_2$. Auch müſste, wenn der Transport des $NiCl_2$ durch das HCl ein mechanischer wäre, die Erwärmung denselben befördern u. nicht das Salz niederschlagen. Dieselben Ergebnisse wie bei Erhitzung von $NiCl_2$ im Wasserstoffstrome erhält man bei Erhitzung von reduziertem Nickel im HCl-Strome. Welche Verb. des Nickels sich verflüchtigt, ist noch nicht

aufgeklärt; entweder ein Nickelhydrür, NiH_2, oder ein Chlorhydrat, $Ni{<}^{Cl}_{H}$, oder ein Chlorhydrat von Nickelchlorid, $NiCl_2 + HCl$. Dem Vf. scheint die zweite Annahme die wahrscheinlichste. Eisen u. Zink werden in ähnlicher Weise verflüchtigt. (Cr. **113**. 177—78. [27/7.*].) Bodländer.

Guntz, *Wirkung des Lichtes auf Silberchlorid.* Das kurze Zeit dem Lichte ausgesetzte Chlorsilber, welches durch einen Oxalatentwickler zu metallischem Silber reduziert wird, ist eine allotrope Modifikation des gewöhnlichen Chlorsilbers. Eine solche läfst sich auch im Dunkeln durch Kochen von AgCl mit W. am Rückflufskühler darstellen; sie wird ohne vorgängige Belichtung durch Eisenoxalat zu Silber reduziert. Wenn man aber das Chlorsilber nicht wenige Sekunden, sondern lange Zeit dem intensiven Sonnenlichte aussetzt, so entwickelt sich Chlor und es bildet sich rotviolettes Ag_2Cl, welches in Farbe u. allen übrigen Eigenschaften dem durch Umsetzung von Silberfluorür mit Phosphortrichlorid erhaltenen (**91**. I. 960) gleich ist. Cyankalium u. NH_3 zersetzen es unter Bildung von metallischem Silber, verdünnte HNO_3 entzieht ihm kein Silber. Dafs die Bildung des Ag_2Cl, wie der Vf. früher (**91**. II. 152) gezeigt hat, unter Wärmebindung vor sich geht, ist von Wichtigkeit, weil es ein Prozefs ist, in welchem das Licht Arbeit leistet; es wird hierdurch auch erklärt, weshalb das Licht die Zers. des AgCl leichter bewirkt, wenn andere Körper zugegen sind, die das Chlor unter Wärmeentwickelung aufnehmen. Die Menge des in Ag_2Cl verwandelten AgCl ist nicht der Menge des einwirkenden Lichtes proportional, weil das an der Oberfläche entstandene Ag_2Cl die auffallenden Lichtstrahlen stark absorbiert. Nur $^1/_{500}$ mm tief dringt die Ag_2Cl-Schicht ein. Durch weitere Einw. des Lichtes auf das Silberchlorür wird daraus metallisches Silber reduziert u. Chlor entweicht. Eine dem Lichte exponierte Schicht von AgCl besteht also aus drei Schichten von Silber, Silberchlorür u. Silberchlorid. (Cr. **113**. 72—75. [13/7.*].) Bodl.

A. Leduc, *Über ein neues Hydrür des Kupfers u. die Darstellung reinen Stickstoffes.* Um reinen Stickstoff für eine Neubestimmung von dessen D. darzustellen, leitete der Vf. über im Wasserstoffstrome reduziertes Kupfer Luft, welche durch Kalilauge von CO_2 befreit war. Dabei stellte sich heraus, dafs der Stickstoff aus dem Kupfer bei der Temperatur der dunklen Rotglut Wasserstoff aufgenommen hatte u. zu geringe D. befafs, nämlich die von Regnault gefundene Zahl. In einem besonderen Versuche, bei welchem Kupfer in einem Strome von Wasserstoff zum Teil auf Kirschrotglut erhitzt wurde, zeigte sich in den Teilen der Röhre, die bis auf dunkle Rotglut erwärmt worden waren, auf dem Kupfer eine Schicht eines schön hyacinthroten Körpers, der zum Teil verflüchtigt und auf den kühleren oberen Teil der Röhre niedergeschlagen wurde. Durch einen CO_2-Strom wurden darauf aus dem auf Rotglut erhitzten Kupfer 20 ccm Wasserstoff, die mit wenig CO verunreinigt waren (von der Reduktion der CO_2 durch den Wasserstoff) entfernt. Der Vf. glaubt, dafs eine wirkliche Verb. von Wasserstoff mit Kupfer u. nicht blofs eine Absorption des ersteren vorliege, weil die Dissociationsspannung des Wasserstoffes im Kupfer eine bestimmte untere Grenze aufweist. (Cr. **113**. 71—72. [13/7.*].) Bodländer.

G. Rousseau u. **G. Tite**, *Einwirkung des Wassers auf die basischen Kupfersalze.* So wie viele neutrale Metallsalze durch W. in basische Salze u. freie Säure zerfallen, können auch mehrere basische Salze durch weitere Einw. von W. in Oxyde übergeführt werden, wie es beim Antimonoxychlorür und gewissen Boraten der Fall ist. Die Vff. prüften, ob basische Kupfersalze das gleiche Verhalten zeigen. *Basisches Kupfernitrat* wurde in beiden Modifikationen (vgl. Rousseau **90**. II. 333) mit W. im geschlossenen Rohre erhitzt. Bei 160° war das gesamte basische Salz in amorphes schwarzes CuO umgewandelt, das Wasser war stark sauer u. enthielt eine kleine Menge neutrales Kupfernitrat. Das trockene basische Kupfernitrat wird erst bei 400° zerstört. Die Bildungstemperatur des basischen Salzes aus einer Lsg. des

neutralen liegt nach ROUSSEAU (a. a. O.) höher als seine Zersetzungstemperatur mit reinem W. Thermochemisch erklärt sich die Umwandlung des basischen Salzes in CuO u. freie HNO_3 dadurch, daſs die Lösungwärme der letzteren mit Zunahme der Temperatur stark zunimmt, von 9,7—100° steigt sie von 7,5 auf 10,8 Cal. Dagegen ist die Bildungswärme des basischen Kupfersalzes nur wenig höher als 10,5 Cal.

Brochantit wird durch Wasser in Ggw. von Magnesiacarbonat bei 240—250° in Kupferoxyd u. H_2SO_4 zerlegt, welche durch die Magnesia gebunden wird. Das CuO wird meist in Pseudomorphosen nach Brochantit, zuweilen aber in schwarzen, langen, undurchsichtigen Säulen erhalten. Die Lösungswärme der H_2SO_4 steigt bei Zunahme der Temperatur langsamer als die der HNO_3 und deshalb findet die Umwandlung des basischen Kupfersulfates in CuO u. freie Säure erst bei höherer Temperatur statt.

Atacamit, das wasserhaltige Kupferoxychlorid, wird bei 200° von Wasser noch nicht angegriffen und die Einw. beginnt erst zwischen 210 u. 220° und ist bei 240° vollständig. Die Bildungswärme des wasserfreien Kupferoxychlorids ist nur 0,6 Cal. und der Zutritt des einen Moleküls W. erhöht sie auf 10,9 Cal.; deshalb kann eine Einw. von W. erst bei der Temperatur stattfinden, bei der der Atacamit entwässert wird. *Basisches Kupferphosphat* wird bei 215° noch nicht von W. angegriffen.

Die Vff. stellten die Zerss. der basischen Salze wegen des langsamen Verlaufes der Rkk. u. der Schwäche der in Betracht kommenden Affinitäten in Parallele mit der Verseifung der Äther. (Cr. **113**. 191—93. [27/7.*]; Chem. Lab. d. Sarbonne.) BODL.

Organische Chemie.

K. Auwers u. R. Bernhardi, *Über Strukturbestimmung aliphatischer Säuren durch Bromierung* (**91**. II. 343). Die Vf. haben eine gröſsere Anzahl ein- und mehrbasischer Fettsäuren mit Brom und P in offenem Gefäſs bromiert und gefunden:

1. Unabhängig von der Gröſse des Moleküls u. der Struktur werden α-bromierte Säuren gebildet und zwar treten höchstens so viel Br-Atome ein, als benachbarte Carboxyle vorhanden sind. 2. Aliphatische Dicarbonsäuren mit α-Wasserstoffatomen können in der Regel glatt in Dibromsubstitutionsprodd. übergeführt werden, doch kommen Ausnahmen bei Bernsteinsäure u. ihren Alkylderivv. vor. Die Bromierung geschah in dem Apparate Fig. 32 S. 420. Das Reaktionsgefäſs selbst ist 10 cm hoch u. hat 3 cm Durchmesser. Der Tropftrichter ist graduiert. Da stets etwas Brom ungenutzt entweicht, so wurde nach Zugabe der nach:

$$3C_nH_{2n+1}COOH + P + 11Br = 3C_nH_{2n}Br.COBr + HPO_3 + 5HBr \quad \text{oder}$$
$$3C_nH_{2n}(COOH)_2 + 2P + 22Br = 3C_nH_{2n-2}Br_2(COBr)_2 + 2HPO_3 + 10HBr.$$

berechneten Menge Br noch so lange Br zugesetzt, bis nach halbstündiger Digestion das Kühlrohr noch von roten Bromdämpfen erfüllt ist. Erwärmt — auf 90—100° — wird erst, wenn die berechnete Brommenge zugegeben ist oder wenn die Entwicklung von HBr nachläſst.

Geprüft wurden folgende Säuren, die Reaktionsprodukte sind in Klammern beigesetzt:

Essigsäure (Monobromessigsäure, bei groſsem Bromüberschuſs und langem Erhitzen auch 2—3% Dibromessigsäure); *Propionsäure* (α-Brompropionsäure); *Buttersäure* (α-Brombuttersäure); *Isobuttersäure* (α-Bromisobuttersäure); *Isovaleriansäure* (α-Bromvaleriansäure); *Capronsäure* (α-Bromcapronsäure); *Caprylsäure* (*α-Bromcaprylsäure*, der Ester $C_{10}H_{19}BrO_2$ hat K. 245—247°); *Caprinsäure* (lieferte kein reines Produkt, wahrscheinlich wegen Unreinheit der Säure), *Laurinsäure* (*α-Bromlaurinsäure*, $C_{12}H_{23}BrO_2$, F. 30—31,5°, kl. in k. W., wl. in k. Lg., l. in A. u. Bzl.,

sll. in Ä. u. Chlf., Äthylester, $C_{14}H_{27}BrO_2$, $K_{10,8}$. 172—174°); *Myristinsäure* (*α*-Monobrommyristinsäure); *Palmitinsäure* (*α*-Monobrompalmitinsäure); *Stearinsäure* (*α-Monobromstearinsäure*, der Äthylester, $C_{20}H_{39}BrO_2$, F. 33—34,5°, unl. in W., wl. in k. A., ll. in Ä., Chlf., Lg., Bzl.); *Malonsäure* (*Dibrommalonsäure*, nur als Äthylester, $C_7H_{10}Br_2O_4$, K. 245—250°, erhalten); *Glutarsäure* (*α-α-Dibromglutarsäure*, $C_5H_6Br_2O_4$, Prismen aus Ä., F. 169—170°, zll. in k. W., ll. in h. W., Ä., Eg., kl. in Bzl., Chlf., Lg.; Diäthylester, $C_9H_{14}Br_2O_4$, K_{21}. 160°); *β-Methylglutarsäure* (Dibrommethylglutarsäure wurde nicht ganz rein erhalten); *Adipinsäure* (Dibromadipinsäure, $C_6H_8Br_2O_4$, F. 131°); *Korksäure* (Dibromkorksäure); *Sebacinsäure* (*Dibromsebacinsäure*, $C_{10}H_{16}Br_2O_4$, F. 117,5—119°, Nädelchen, kl. in k. Wasser und Lg., wl. in h. Bzl., sll. in h. W., A., h. Bzl., sll. in Chlf. und Ä.).

Über Bernsteinsäure und alkylierte Bernsteinsäuren sehe man AUWERS und IMHÄUSER **91**. II. 343. (B. **24**. 2209—33. 13/7. [1/7.] Heidelberg. Univ.-Lab.) WAGNER.

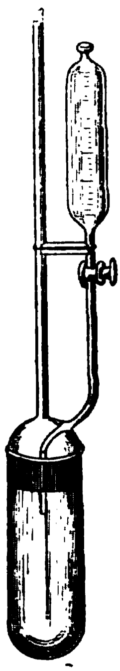


Fig. 32.

R. Zaloziecki, *Über die Bildung saurer Verbindungen im Erdöle.* Vor kurzem hatte Vf. (**91**. II. 153) die ältere Ansicht von HELL und MEDINGER (B. **7**. 1216; **10**. 451) bestätigt, nach welcher der Hauptmasse der sauren Verbb. im Erdöle, den sog. Erdölsäuren, der Carbonsäurecharakter abgeht; es hatte sich als wahrscheinlich ergeben, daſs diese Verbb. Laktoalkohole von schwachem, aber ausgeprägt saurem Charakter sind, welche nicht nur mit den Alkalien u. alkal. Erden, sondern auch mit den Schwermetallen einbasische Salze bilden. Die in vorliegender Arbeit beschriebenen Versuchsreihen betreffen die Bild. der sauren Verbb. u. erstrecken sich 1. auf die Bestimmung der fertig gebildeten Säuremenge; 2. auf die Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur mittels Luftstromes u. 3. auf die Oxydation in höherer Temperatur (bis 300°) mit Luft oder O. — Durch Titration mittels Zehntelnormal-NaOH-Lsg. und Phenolphtaleïn ermittelte Verfasser die Gesamtheit der sauren Prodd.; durch Titration mit Zehntelnormal-NaOH-Lsg. u. Methylorange die Säuren des S. — In der Gesamtsäurezahl sind auſser den Fettsäuren der Hauptmasse noch die Laktoalkohole enthalten, deren Salze gegen Phenolphtaleïn gleichfalls neutral reagieren. Aus der Differenz der beiden Titrierresultate erhält man deren relative Menge. — Ausführung. 100 ccm des Öles wurden mit 20 ccm Zehntelnormal-NaOH-Lsg. anhaltend u. stark, dreimal in Pausen von 10—15 Minuten durchgeschüttelt. Nachdem die wss. Schicht sich vollständig von dem Öle abgesetzt hat, wird dieselbe durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gläschen filtriert u. vom Filtrate je 5 ccm zur Titration mit Zehntelnormal-H_2SO_4 verwendet. — Auf diese Weise wurden zwei Rohöle, deren Destillate, ein aus Schwerölen dargestelltes Kerosin, gereinigte Mittel- und Schweröle zunächst im frischen Zustande, darauf nach bewirkter Oxydation im Luftstrome u. endlich nach Oxydation durch Luft bei höherer Temperatur untersucht. Zum Schlusse wurden Destillationen einzelner Prodd. im Luft- u. O-Strome vorgenommen. — Die Bildung von Fettsäuren steht jedenfalls in Verb. mit dem Auftreten von W. u. geschieht durch Oxydation von endständigem CH_3 zu COOH bei KW-stoffen der CH_4-Reihe. Die Bildung der Laktoalkohole erfolgt wahrscheinlich durch gelinde Oxydation der Olefine. Was endlich die Entstehung der Säuren des S anbelangt, so muſs angenommen werden, daſs S-haltige organische Verbb., vielleicht Merkaptane oder Sulfide, durch Oxydation mit O bei höherer Temperatur in Sulfosäuren, resp. Sulfone, H_2SO_4 u. H_2SO_3 übergeführt werden. — Die Acidität der Erd-

öle, besonders der gereinigten neutralen Destillate ist bei der Oxydation bei gewöhnlicher Temperatur unbeträchtlich u, kommt vornehmlich durch Bild. von Laktoalkoholen zu stande. Dagegen ist in höheren Temperaturen die Säurezunahme bei der Oxydation bedeutend, u. nehmen daran aufser Laktoalkoholen u. Fettsäuren organische Sulfosäuren, resp. H_2SO_4 u. H_2SO_3 teil. Die Gröfse der Acidität ist abhängig von der Höhe der Temperatur, der Menge des O u. der Ggw. oxydierbarer S-Verbb. Dafs niedriger sd. Fraktionen, Mittelöle, stärker sauer sind, erklärt sich vielleicht aus der partiellen Zers. saurer Verbb. bei der Dest. in hohen Temperaturen. Die Farbe des Öles steht nicht in direkter Verb. zu dessen Acidität u. wird wahrscheinlich durch einen echten S-, resp. N-haltigen Farbstoff bedingt, der vielleicht ursprünglich im Leukozustande vorhanden u. erst durch Oxydation nachträglich hervorgerufen wurde oder auch durch Kondensation mittels Oxydation entstanden ist. — Die Säurezunahme bei der Oxydation in Ggw. von Alkalien ist auch bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr bedeutende (vgl. E. SCHAAL's DRP. 32 705 zur Darst. von Seifen aus Erdöl u. Schestopal, **91**. I. 853.) (ZAng. 1891. 416—19. Lemberg. Chem.-techn. Lab.) HEFELMANN.

Griner, *Dimethyldiacetylen.* Durch Hydratation des Dimethyldiacetylens durch H_2SO_4 oder Quecksilbersalze entsteht ein Monoketon C_6H_8O, K_{760}. 149—150°. Unterwirft man das Dimethyldiacetylen, $CH_3.C:C.C:C.CH_3$, der Einw. von alkoh. Kali bei 100°, so addiert es die Elemente des Alkohols u. es entsteht eine bei 169—170° sdd. Fl. der Zus. $C_8H_{12}O$. (BPar. [3.] **6**. 82. [26/6.*].) BODLÄNDER.

Carl Hell u. Joseph Sadomsky, *Über neue Derivate der Stearinsäure.* Die Säure wurde durch Verseifung, Abpressen der Ölsäure, Fraktionieren im Vakuum u. endlich durch fraktionierte Fällung mit $Mg(CH_3.COO)_2$ aus Illipefett oder Bassiaöl gewonnen.

α-Monobromstearinsäure, $C_{18}H_{35}BrO_2$, Nadeln oder vierseitige Tafeln aus PAe., F. 60°, unl. in W., ll. in A., Ä., Bzl. etc.; *α*-Monobromstearinsäureäthylester, $C_{20}H_{39}BrO_2$, Krystalle aus A., F. 35—36°, ll. in Ä., Bzl., Lg. etc.; *α-Oxystearinsäure*, $C_{18}H_{35}(OH)O_2$, F. 84—85°, ll. in Ä., Bzl., Chlf., h. A., CS_2, Eg.; $C_{18}H_{35}AgO_3$, Nd.; $(C_{18}H_{35}O_3)_2Ba$, krystall. Nd.; $(C_{18}H_{35}O_3)_2Cu$, grüner Nd.: $(C_{18}H_{35}O_3)_2Pb$, Nd.; $(C_{18}H_{35}O_3)_2Cd$, Nd.; *α-Amidostearinsäure*, $C_{18}H_{37}NO_2$, krystallin. Pulver, F. 221—222°, unl. in A., Ä., Bzl. etc., l. in h. Eg.; *α-Anilidostearinsäure*, $C_{24}H_{41}NO_2$, körniges Pulver, F. 84,5°, ll. in Bzl., Ä., A., zwl. in PAe. (B. **24**. 2388—96. 27/7. [13/7.] Stuttgart. Org. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

A. Piutti, *Bemerkungen über die Arbeiten von Hantzsch und Cramer: „Über die Monoxime der Bernsteinsäure"* (s. **91**. I. 1060 u. 1073). Vf. hat ebenfalls die isomere Oximidobernsteinsäure, F. 88°, erhalten, er zählt ohne nähere Beschreibung eine Anzahl von Oximidobernsteinsäurederivaten auf u. behält sich weiteres Studium vor. (B. **24**. 2287—90. 27/7. [7/7.] Neapel. Univ.-Lab.) WAGNER.

G. Patein, *Einwirkung von Borfluorid auf die Nitrile.* Durch Einleiten von BoF_3 in Acetonitril wurde eine Additionsverb. $CH_3CN.BF_3$ in farblosen, bei 120° schm. Krystallen erhalten, die in Ä. und A. l., in W. unter Zers. in Borsäure und fluorwasserstoffsaures Acetonitril l. sind und beim Erhitzen mit Kalilauge auf 250° B_2O_3 und Essigäther geben. In ähnlicher Weise wie mit Acetonitril reagiert Borfluorid mit Benzonitril, Benzylnitril und mit Cyanwasserstoff; die Verb. mit letzterem erfolgt nicht wie die mit den anderen Nitrilen unter Wärmeentwickelung, sondern unter starker Temperaturerniedrigung. Auch ist die Verb. sehr unbeständig und flüchtig. (Cr. **113**. 85—87. [13/7.*] Lab. von GAUTIER.) BODLÄNDER.

Emil Fischer, *Über die Konfiguration des Traubenzuckers und seiner Isomeren.* Auf Grundlage der Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatomes klassifiziert Vf. den

Traubenzucker u. seine Isomeren. Seine Ausführungen lassen der streng geschlossenen Beweisfolge halber einen Auszug nicht zu. Er kommt zu folgenden Formeln:

Aldosen: $COH.CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH_2OH$

d-Glukose	—	+	+	+
l-Glukose	+	—	—	—
d-Gulose	+	+	+	—
l-Gulose	—	—	—	+
d-Mannose	+	+	+	+
l-Mannose	—	—	—	—

Für die Galaktose bleibt noch die Wahl zwischen vier Konfigurationen, wie aus dem Vergleich mit den Formeln der Schleimsäure u. Alloschleimsäure hervorgeht.

Ketosen: $CH_2OH.CO.CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH_2OH$

d-Fruktose	+	+	+
l-Fruktose	—	—	—

Einbasische Säuren: $COOH.CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH_2OH$.
Sie besitzen dieselben Zeichen wie die entsprechenden Aldosen.

Aldehydsäuren: $COOH.CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).COH$

Glukuronsäure	+	+	+	—

Alkohole: $CH_2OH.CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH_2OH$

d-Mannit	+	+	+	+
l-Mannit	—	—	—	—
d-Sorbit	—	+	+	+
l-Sorbit	+	—	—	—

Zweibasische Säuren: $COOH.CH(OH).CH(OH).CH(OH).CH(OH).COOH$.

d-Zuckersäure	—	+	+	+
l-Zuckersäure	+	—	—	—
d-Mannozuckersäure	+	+	+	+
l-Mannozuckersäure	—	—	—	—

Für die erwähnte Beweisführung wird hauptsächlich das Drehungsvermögen der aus Xylose und Arabinose entstehenden Verbb. des Arabits, Xylits und der beiden Carbonsäuren verwendet. Neu dargestellt wurde die *inaktive Trioxyglutarsäure* aus Xylose nach KILIANI's Verfahren (**88**. 1606), $C_5H_8O_7$, sll. in W. u. h. A., weniger l. in Aceton, kl. in Chlf. u. Ä., F. 145,5° (c.), $K_2C_5H_6O_7 + 2H_2O$, sechsseitige Tafeln oder Prismen, sll. in W., durch Reduktion mit HJ entsteht Glutarsäure. Die von KILIANI a. a. O. beschriebene *Trioxyglutarsäure* aus Arabinose unters. Vf. in optischer Beziehung u. fand $[\alpha]_D^{20} = -22,7$.

Wenn die oben gegebenen Formeln richtig sind, mufs es, da Mannozuckersäure die Konfiguration:

+ + + +

hat, gleichgiltig sein, welches Carboxyl reduziert wird, d. h. es kann nur eine Säure, nämlich d-Mannonsäure entstehen. (B. **24**. 1836—45. 22/6. [6/6.] Würzburg. Univ.-Lab.) WAGNER.

H. N. Warren, *Neue Untersuchungen über die knallsauren Salze.* Durch Behandeln von Knallsilber mit W. und Kupferfeilspänen wurde das knallsaure Kupfer dargestellt. Dessen wss. Lsg. wurde elektrolysiert, wobei sich alles Kupfer abschied; in Lsg. blieb viel Cyanwasserstoff, NH_3, Knallsäure und deren Ammonsalz. Durch Behandlung mit Silbercarbonat wurde etwas Knallsilber regeneriert und dieses in das Cuprammoniumsalz übergeführt; letzteres ging bei Behandlung der wss. Lsg. mit

H_2S in Schwefelkupfer, Harnstoff und Rhodanammon über. — Durch Leiten von Fluorsilicium über Knallsilber wurde neben Fluorsilber ein explosives Gas erhalten. (ChN. **64.** 28.) BODLÄNDER.

O. Rhoussopoulos, *Über Äthylenurethan.* Die Verb. entsteht aus Äthylendiamin und Chlorkohlensäureester, $<(CH_2.NH.COOC_2H_5)_2$, monokline Nadeln, F. 113°, unl. in k., l. in h. W., ll. in A. u. Ä., wird durch NaOH-Lauge nicht gespalten, Acetanhydrid wirkt nicht ein. (B. **24.** 2268—69. 27/7. [7/7.] Athen.) WAGNER.

Giacomo Ciamician, *Zur Konstitution der Tetrolringe.* Vf. wendet sich gegen gegen BAMBERGER's Auffassung der Tetrolkörper als hexazentrischer Gebilde. Er glaubt, dafs die Eigenschaften der Tetrolkörper einmal von dem allen gemeinschaftlichen Radikal C_4H_4, dann von dem ringschliefsenden fünften Gliede des Ringes abhängen. Die Gruppe C_4H_4 habe aber nicht in allen Verbb. denselben Wert. Wolle man in ihr von Doppelbindungen ganz absehen, so sei jedenfalls ein tetrazentrisches System dem hexazentrischen vorzuziehen. Vf. erörtert dann näher, weshalb in den Pyrrolen dreiwertiger Stickstoff und nicht wie BAMBERGER will (**91.** II. 120), fünfwertiger anzunehmen ist. Es sei hier nur erwähnt, dafs die Oxypyrrole sich wie Hydroxylaminderivate, nicht wie Ammoniumhydroxyde verhalten u. dafs die phenolartigen Eigenschaften der Pyrrole den sauren Eigenschaften der Cyanwasserstoffsäure an die Seite gestellt werden können. Einen Prüfstein der BAMBERGER'schen Anschauung sieht Vf. im Inden (**91.** I. 81), das trotz seiner Ähnlichkeit mit dem Cumaron nicht als doppelt hexazentrisches System betracht werden kann und dessen Hydrierungsprod. — das Hydrinden —, ganz wie Hydroindole u. Hydropyrrole, die Eigenschaften der Benzolkohlenwasserstoffe mit offener Seitenkette zeigt. Hiernach scheint auch die zweiwertige CH_2-Gruppe befähigt, den Schlufs eines Tetrolringes zu bewirken. (B. **24.** 2122—27. 13/7. [22/6.] Bologna.) WAGNER.

W. Vaubel, *Über die Ring- und Kernbildung der Kohlenstoffverbindungen.* Die **91.** I. 868 gegebenen Spekulationen über den Aufbau des Benzols aus Tetraedern werden auf Naphtalin, Anthracen u. Pyridin ausgedehnt. Vf. schlägt vor, für Verbb. mit fest geschlossener Kette den Ausdruck Kern, für lose geschlossene Ketten den Ausdruck Ring zu gebrauchen; nur in den Kernen ist zentrische Bindung anzunehmen. Das Prioritätsrecht für seine Anschauungen beansprucht Vf. „voll u. ganz". (Jpr. [2.] **44.** 137—49. 18/7. [Juni.] Giefsen.) WAGNER.

P. Reinglass, *Über m-Cyanbenzylchlorid und Cyanbenzaldehyde.* Nachstehende Verbb. wurden in bekannter Weise dargestellt, vgl. auch GABRIEL u. OTTO **87.** 1026 u. **90.** I. 261. *m-Cyanbenzylchlorid*, $ClCH_2.C_6H_4.CN$, Prismen aus h. A., F. 67°, K_{760}. 258—260°, l. in sd. W., A., Ä., Chlf., Bzl., schwer flüchtig mit Wasserdampf; *m-Cyanbenzalchlorid*, $CHCl_2.C_6H_4.CN.$, fl., K_{768}. 272—275°; *p-Cyanbenzalchlorid*, $CHCl_2.C_6H_4.CN$, fl., K_{770}. 273—276°; *m-Cyanbenzylcyanid*, $CN.C_6H_4.CN$, Nadeln aus h. W., F. 84°, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl.; *Chlor-m-toluylsäureamid*, $CH_2Cl.C_6H_4.CONH_2$, F. 124°, sll. in A., Ä., h. W.; *Chlor-m-toluylsäure*, $CH_2Cl.C_6H_4.COOH$, F. 135°, ll. in A. u. Ä.; *m-Cyanbenzylphtalimid*, $CN.C_6H_4.CH_2.N:C_8H_4O_2$, F. 147°; *m-Benzylamincarbonsäure*, $NH_2.CH_2.C_6H_4.COOH$, Schüppchen, F. 215—218°; *m-Carboxybenzylphtalaminsäure*, $COOH.C_6H_4.CO.NH.CH_2.C_6H_4.COOH$, F. 228—230°; *m-Dicarbonsäure des Benzyläthers*, $O(CH_2.C_6H_4.COOH)_2$, F. 180°, wl. in Ä., Chlf., Bzl.; *m-Cyanbenzaldehyd*, $CN.C_6H_4.CHO$, Nadeln aus Ä., F. 79—81°; *m-Cyanbenzylphenylhydrazon*, $C_{14}H_{11}N_3$, gelbe Nädelchen aus A., F. 120°; *m-Cyanbenzaldoxim*, $CN.C_6H_4.CH:NOH$, F. 99—101°; *p-Cyanbenzaldehyd*, C_8H_5NO, Nadeln aus h. W., F. 96—98°, ll. in A., Ä., Chlf., flüchtig mit Wasserdampf, sein Hydrazon, F. 135 bis 137°, sein Oxim, F. 145°. Durch Verseifung der Cyanbenzaldehyde wurden erhalten p-Aldehydobenzoesäure, $COOH.C_6H_4.CHO$, mkr. Nädelchen aus A. oder Ä., F. 285°, l. in W., A., Ä, Oxim, $C_8H_7NO_3$, F. 208—210°, Hydrazon, F. 112—115°,

bezw. *m-Aldehydobenzoësäure*, $C_8H_6O_3$, F. 164—166°, Oxim, F. 165° u. Z., Hydrazon, F. 212°—214°. (B. **24**. 2416—24. 27/7. [14/7.] Berlin. I. Univ.-Lab.) WAGNER.

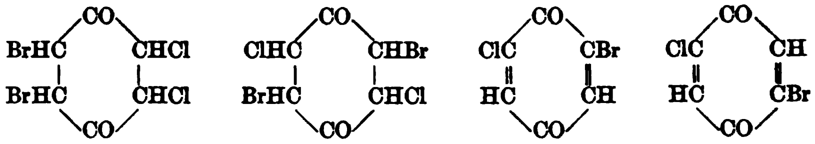
Max Scholtz, *Über die Einwirkung von Ammoniak auf o-Xylylenbromid.* Zweck der Arbeit war Darst. des dem Pentamethylenimin analogen Amins. Bei Einw. des NH_3 entstand aber bei 120° nicht das o-Xylylendiamin, sondern eine Verb. $C_{16}H_{16}HBr$, die durch KHO nicht zers. wird, u. durch Ag_2O in

$$\left(C_6H_4<^{CH_2}_{CH_2}>\right)_2^{n}NOH \text{ oder } C_6H_4<^{CH_2}_{CH_2}>N.CH_2.C_6H_4.CH_2OH$$

übergeht. $C_{16}H_{16}NCl.AuCl_3$, swl., Nadeln, F. 197°; $(C_{16}H_{16}NCl)_2PtCl_4$, kl. in h. W., F. 249°; $C_{16}H_{16}NCl.2HgCl_2$; $C_{16}N_{16}NJ$, Nadeln, wl. in W.; $C_{16}H_{16}NJ.J_2$, violette Nadeln aus A.; $C_{16}H_{16}NBr.Br_2$, goldgelbe Blättchen. Erhitzt man NH_3 u. o-Xylylenbromid über 120°, so entsteht $\left(C_6H_4<^{CH_2}_{CH_2}>NH\right)_2$, Nadeln aus A., F. 79—80°, K_{12}. 130—135°, $(C_8H_9N)_2[C_6H_2(NO_2)_3OH]_2$, gelbe Nadeln, $(C_8H_9N)_4.2HBr$; $(C_8H_9N)_4.2HCl$, Nadeln; $(C_8H_9N)_2.2HCl$, Blättchen. Die Molekulargewichtsbestimmung in Phenol ergab die Formel $C_{16}H_{16}N_2H_2$ gleich $C_6H_4<^{CH_2.NH.CH_2}_{CH_2.NH.CH_2}>C_6H_4$. (B. **24**. 2402—7. 27/7. [16/7.] Breslau. Univ.-Lab.) WAGNER.

J. U. Nef, *Die Konstitution des Benzochinons II.* (Forts. zu **90**. II. 550.) In dem Laboratorium des Vfs. hat T. H. CLARK die Einw. von Halogenen auf Chinon untersucht und dabei 3 Körper erhalten: das hellgelbe *Chinondichlorid*, F. 143°, welches unverändert destilliert, das farblose *Chinontetrachlorid*, welches ohne zu schmelzen unzersetzt sublimiert, und das farblose *Chinondichloriddibromid*, F. 195°. Daſs das letztere, welches durch Einw. von Brom auf das Chinondichlorid bereitet wurde, die Konstitution I und nicht die Konstitution II besitze, wurde dadurch bewiesen, daſs es beim Kochen mit A. und W. in gleiche Teile *m*- und *p-Chlorbromchinon*, F. 113 und 172°, Formel III und IV zerfällt.

I II III IV



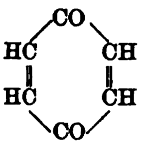
Die Formeln der Chlorbromchinone wurde bewiesen, indem das p-Derivat auch aus p-Chlorbromnitrobenzol durch Reduktion zu Chlorbromanilin, F. 43°, und Kochen desselben mit MnO_2 und verd. H_2SO_4 dargestellt wurde. Es ist gleichfalls mit dem von LEVY und SCHULTZ aus Chlorchinon erhaltenen Chlorbromchinon identisch. Ferner wurde das von KOLLREPP dargestellte Chlor-p-nitrophenol in *Bromchlor-p-nitrophenol*, F. 138°, verwandelt, und aus diesem durch Reduktion mit Zinn und HCl das Zinndoppelsalz des Chlorbromamidophenols erhalten. Aus dem Sulfat des Chlorbromamidophenols konnte beim Kochen mit MnO_2 und verd. H_2SO_4 fast quantitativ das m-Chlorbromchinon, F. 113°, dargestellt werden, welches völlig mit dem aus Chinondichloriddibromid bereiteten identisch ist.

Hätte das Chinondichloriddibromid die Formel II, und würde die Abspaltung von HBr und HCl beim Kochen mit A. und W. aus o-Stellungen erfolgen, so müſsten, da die Chloratome fester gebunden sind als die Bromatome, hauptsächlich *p-Dichlorchinon*, F. 164°, und daneben vielleicht *p-Dibromchinon*, F. 188°, und m-Chlorbromchinon gebildet werden. Von den ersten beiden Körpern findet sich aber keine Spur im Rkprod. Wenn endlich Chinondichloriddibromid die Formel II

besäße, die Abspaltung der Halogenwasserstoffe aber aus p-Stellungen erfolgte, so hätten nur m- und o-Chlorbromchinon entstehen können.

Es ergiebt sich also, daß Chinondichloriddibromid die Formel I besitzt, daß demzufolge die Addition von Halogenen in o-Stellungen erfolgt, und daß die Abspaltung von Halogenwasserstoff aus den Additionsprodd. nur aus o-Stellungen stattfindet. Diese Thatsachen lassen sich nur aus FITTIG's Formel des Chinons V erklären, und sie sind mit der Diagonalformel von CLAUS unvereinbar.

V



Daß bei der Reduktion des Chinons zu Hydrochinon eine Umlagerung der Doppelbindungen stattfindet, wie es die Formel von FITTIG erfordert, geht daraus hervor, daß eine Anzahl von Hydrochinonderivaten, die Carboxylgruppen enthalten, nämlich Hydrochinoncarbonsäure und ihre Ä., Tolylhydrochinoncarbonsäure und ihre Ä. und p-Dioxyterephtalsäure und deren Äthyläther durch Oxydation in die entsprechenden Chinone übergeführt werden können. Diese Thatsachen sind nur dann zu erklären, wenn man annimmt, daß die Umwandlung des Hydrochinons in Chinon nicht einfach durch die Entfernung von Wasserstoff zu Stande kommt, sondern auch durch eine anderweitige Gruppierung der Valenzen der Kohlenstoffatome. (AmCh. **13**. 422—28; Clark. Univ. April.) BODLÄNDER.

C. Gräbe u. A. Landriset, *Einwirkung von Cyankalium auf Phtalaldehydsäure.* Während in alkoh. Lsg. Diphtalyl entsteht (GOLDSCHMIDT u. EGGER, **91**. II. 299), erfolgt in wss. Lsg. Benzoinbild. Die Ausbeute an Benzoindicarbonsäure war aber bisher schlecht. (B. **24**. 2296—97. 27/7. [15/7.] Genf. Univ.-Lab.) WAGNER.

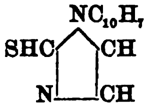
O. Allendorff, *Zur Kenntnis der Phtalaldehydsäure.* Nach RACINE (**87**. 853) giebt Phtalaldehydsäure mit Hydroxylamin in wss. Lsg. Benzaldoximcarbonsäure, u. nach LIEBERMANN (B. **19**. 2923) giebt die Opiansäure, welche ebenfalls als Aldehydocarbonsäure anzusehen ist, mit alkoh. Hydroxylamin beim K. Hemipinimid, bei Zimmertemperatur Opianoximsäureanhydrid. In der Hemipinreihe fehlte bisher die Oximsäure, in der Phtalylreihe das Oximsäureanhydrid. Letzteres entsteht bei Einw. von alkoh. Lsg. auf Hydroxylamin, es lagert sich beim Erhitzen zunächst in eine isomere Zwischenverb., die man für das zweite Phtalimid oder für o-Cyanbenzoësäure halten kann, dann in gewöhnliches Phtalimid um. Das Zwischenprod., F. 187°, entsteht auch aus Phtalylchlorid u. 10%ig. NH_3. Kocht man alkoh. Phtalaldehydsäurelsg. mit Hydroxylamin, so entsteht direkt Phtalimid. Dagegen entsteht aus Opiansäure auch mit kalter wss. Hydroxylaminlsg. nur das Opianoximsäureanhydrid, nicht aber die Opianoximsäure.

Anschließend an BISTRZYCKI's Arbeit über Opiansäurehydrazone (**88**. 1353) hat Vf. Hydrazine auf Phtalaldehydsäure wirken lassen. *Diphenylhydrazonphtalaldehydsäure*, $(C_6H_5)_2.N.N:CH.C_6H_4.COOH$, gelbe Prismen aus Eg., F. 187°, ll. in Ä., A., Aceton, Chlf., h. Bzl., unl. in W. u. Lg., $(C_{20}H_{15}N_2O_2)_2Ca$, gelber Nd., *Phtalidylhydrazobenzol*, $C_6H_4{<}\overset{CO}{\underset{CH.N.C_6H_5.NH.C_6H_5}{>}}O$, aus Phtalaldehydsäure u. Azobenzol, Nadeln aus A., F. 202—203°, ll. in h. Bzl., Toluol, Aceton, Chlf., zwl. in A., Ä., unl. in W. u. Lg., unl. in Alkali, reagiert nicht mit Hydrazin u. Hydroxylamin; *Benzidylphtalaldehydsäure*, $(C_6H_4(COOH).CH:N.C_6H_4)_2$, l. in h. Nitrobenzol, kalter Na_2CO_3-Lsg. u. in verd. Alkali; *Methylphenylhydrazonphtalaldehydsäure*, $C_6H_4(COOH).CH:N.N(C_6H_5)CH_3$, F. 167°, hellgelb, unl. in W., wl. in Lg. u. verd. A., ll. in A., Bzl., Toluol, Chlf., Ä., Aceton; *Allylphenylhydrazonphtalaldehydsäure*, $C_6H_4(COOH).CH{<}\overset{N.C_3H_5}{\underset{N.C_6H_5}{|}}$, gelbe Prismen aus A., F. 160°, unl. in W., wl. in Lg., ll. in A.,

Benzol und in Alkali; *Acetylphenylhydrazonphtalaldehydsäure*, $C_6H_4(COOH).CH{<}{}^{N.C_6H_5}_{N.CO.CH_3}$, F. 191°, kl. in Ä., Lg., zll. in h. W., l. in A., Aceton, Chlf., h. Bzl., l. in verd. Alkali. (B. **24.** 2346—54. 27/7. [13/7.] Berlin. Organ. Lab. d. techn. Hochsch.) Wagner.

Y. Tahara, *Über die Synthese des Peonols und über das Gelingen der Perkin'schen Reaktion bei aromatischen Ketonen.* Das aus der Wurzelrinde von Peonia Moutan, einer ostasiatischen Ranunculacee, gewonnene Peonol hat Nagai als p-Methoxyl-o-hydroxylphenylmethylketon erkannt. Vf. hat durch teilweise Methylierung des Resacetophenons (o-p-dioxyphenylmethylketons) mittels Jodmethyl u. KOH das Peonol synthetisch erhalten. Essigsäureanhydrid wirkt bei Ggw. von Natriumacetat auf Peonol u. Resacetophenon wie in der Perkin'schen Rk. Acetophenon wird nicht angegriffen. Näheres ist noch nicht mitgeteilt. (B. **24.** 2459—62. 13/7. [13/7.] Freiburg i. B. Baumann's Lab.) Wagner.

Paul Sommerfeld, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Imidazole.* V. suchte festzustellen, ob die von Wohl u. Marckwald (**88.** 399; **89.** I. 514) angegebene Rk. der Darst. der Imidazole auch für komplizierter zusammengesetzte Verbb. gültig ist. Die Unterss. haben diese Voraussetzung für die Naphtalinverbb. bestätigt. Wird Amidoacetal (**88.** 399) mit α-Naphtylsenföl in alkoh. Lsg. erwärmt, so erhält man den *α-Naphtylacetalylthioharnstoff*, $C_{10}H_7NH.CS.NH.CH_2.CH.(OC_2H_5)_2$, F. 112°, welcher, mit 20%ig. H_2SO_4 oder HCl gekocht, A. abspaltet u. in das *α-Naphtylimidazolyl-μ-merkaptan:*



(F. 242°) übergeht; die Salze desselben sind wohl charakterisierte Verbb. Mit Jodmethyl bildet dieses Merkaptan, analog dem Phenyl- u. Methylimidoazolyl-μ-merkaptan, das *v-α-Naphtylimidazolyl-μ-methylsulfid*, wobei das H der CHS-Gruppe durch Methyl vertreten ist. Die Base schm. bei 127° C. u. liefert mit Platinchlorid u. Pikrinsäure gut krystallisierte Salze; durch Einw. von rauchender HNO_3 wird der S nicht in H_2SO_4, sondern in Methansulfosäure übergeführt. Beim Digerieren des Merkaptans mit verd. HNO_3 hinterbleibt das Nitrat des *v-α-Naphtylimidazols*, u. daraus kann die Base $C_{13}H_{10}N_2$ oder:

$$CH{<}{}^{NC_{10}H_7}_{N-CH}{>}CH$$

als gelbliches, über 360° sd. Öl, das nach kurzer Zeit zu einer weißen, bei 62° schm. Krystallmasse erstarrt, gewonnen werden; das Imidazol ist in W. unl., seine $PtCl_4$- u. Pikrinsäureverb. wurde analysiert. CH_3J liefert eine bei 195° schm. quaternäre Base.

Ferner hat Vf. noch einige unbekannte Thioharnstoffe des Naphtyls hergestellt, so das *Methylnaphtylthiocarbamid*, $CS.NHC_{10}H_7.NHCH_3$, F. 194°, den entsprechenden *Äthylthioharnstoff*, $CS.NHC_{10}H_7.NH.C_2H_5$, F. 118°, das *Phenylnaphtylsemicarbazid*, $CS.NHC_{10}H_7.NH.NH.C_6H_5$, das *m-Nitrophenylnaphtylthiocarbamid*, $CS.NH.C_{10}H_7.NH.C_6H_4NO_2$, F. 138°, das *Benzylnaphtylthiocarbamid*, $CS.NH.C_{10}H_7.NH.CH_2.C_6H_5$, F. 162°. Aus dem Mononaphtylthioharnstoff gewann Vf. mittels Monochloressigsäure das *Naphtylthiohydantoin* (ms-Naphtylamidooxythiazol); ob diesem die Formel:

zukommt, läßt Vf. unentschieden, die Verb. schm. bei 179°. (Diss. Berlin. [12/3.] Chem. Lab. d. landw. Hochsch.) Proskauer.

H. Krömer, *Über käufliches Pseudocumidin und die Reduktionsprodukte seiner Cyanüre.* Ein bei 63° schm. Handelscumidin lieferte nach Überführung in das Nitril u. Reduktion ausschliefslich Cumobenzylamin, ein bei 66—68° schm. Präparat lieferte vorwiegend Hemimellibenzylamin. Durch Verseifen der Cyanüre mit alkoh. KOH entstand Durylsäure, resp. Isodurylsäure. Dem Nitril aus dem höher schm. Cumidin war stets Mesitylol beigemischt, ebenso dem aus Pseudocumidin, welches aus käuflichem durch Behandeln mit HNO_3 erhalten war.

Cumobenzylamin, $C_{10}H_{15}N$. Nadeln aus verd. A., F. 64,5°, unl. in k. W., wl. in h. W., besser in A. u. Chlf., $C_6H_2(CH_3)_3CH_2.NH_2.HCl$, Nadeln, zll. in k. W., F. 240—242° unter Zers., $C_{10}H_{15}N.H_2SO_4$, Blättchen, wl. in W., F. 238° unter teilweiser Zers.; $(C_{10}H_{15}N)_2H_2PtCl_6$, rotgelber, kryst. Nd.; $C_{10}H_{15}N.HCl.HgCl_2$; Nadeln, F. 141—142°, $C_{10}H_{15}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$, gelbe Nadeln aus h. W.; $C_{10}H_{15}N.HBiJ_4$, rotes, mikrokryst. Pulver, ll. in A. Durch Behandeln mit Natriumnitrit u. K. wurde das Amin in Cumobenzylalkohol, $C_6H_2(CH_3)_3CH_2.OH$, Nadeln aus A., F. 168°, kl. in W., leichter in A. u. Ä. erhalten. Hemimellibenzylamin, $C_{10}H_{15}N$, Blättchen aus sd. W., F. 123°, $C_{10}H_{15}N.HCl$, Nadeln aus sd. A., F. 270°; $(C_{10}H_{15}N)_2H_2PtCl_6$, gelbe Rhombendodekaëder aus verd. HCl, F. 219—220° u. Schwärzung; $C_{10}H_{15}N.HAuCl_4$, F. 162 bis 165° unter Zers.; $C_{10}H_{15}N.HCl.HgCl_2$, Nadeln, F. 240—241°; Hemimellibenzylalkohol, $C_6H_2(CH_3)_3CH_2.OH$, Nadeln aus verd. A., F. 78°, wl. in W., ll. in A. u. Ä.; Hemimellibenzylaldehyd, $C_6H_2(CH_3)_3CHO$, Nadeln aus verd. A., F. 52°. (B. **24**. 2407—15. 27/7. [16/7.] Breslau. Univ.-Lab.) WAGNER.

Heinrich Goldschmidt u. Robert Brubacher, *Über die Oxyazokörper.* Durch Reduktion der Acetate und Benzoate von Oxyazokörpern mit Zinkstaub und Essigsäure werden im allgemeinen Hydrazoverbb. erhalten, bei einigen o-Verbb. trat Spaltung ein, und es liefs sich so die Stellung des Säurerestes feststellen. Einen Rückschlufs auf die Konstitution der Oxyazokörper hält GOLDSCHMIDT für berechtigt und da bei der Spaltung z. B. aus Acetylbenzolazo-p-kresol neben Acetanilid das m-Amido-p-kresol entsteht, mufs man die o-Oxyazokörper als Hydrazone, z. B. $CH_3.C_6H_3<{O \atop N.NH.C_6H_5}$, betrachten. Verfasser erörtert dann noch die Gründe für und gegen die Hydrazon-, bez. Hydroxylformel und erwähnt die Unsicherheit der aus der Alkylierung gezogenen Schlüsse. Gegen die Beweisführung von NÖLTING und GRANDMOUGIN (91. II. 169) wendet GOLDSCHMIDT ein, dafs für α-Naphtoldisazobenzol keineswegs die Formel $C_{10}H_5<{OH \atop (N_2C_6H_5)_2}$ bewiesen sei, auch dieser Körper sei als Hydrazon, $C_6H_5.N_2.C_{10}H_5<{O \atop N.NH.C_6H_5}$ (Benzolazonaphtochinonphenylhydrazon zu betrachten.

Untersucht wurde und ergab als Reduktionsprodukt:

o-Oxyazokörper.	
Acetylbenzolazo-p-kresol, $C_{15}H_{14}N_2O_2$, F. 87—88°.	Acetanilid, m-Amido-p-kresol, $C_6H_3(CH_3)^1(NH_2)^3(OH)^4$.
Benzoylbenzol-azo-p-kresol.	*Benzoylbenzolhydrazo-p-kresol*, $C_{20}H_{18}N_2O_2$, Nädelchen aus Bzl. d. Lg., F. 151—152°.
Acetylbenzolazo-β-naphtol.	Acetanilid, α-Amido-β-naphtol.
Benzoylbenzolazo-β-naphtol.	Benzanilid, α-Amido-β-naphtol.
Acetylbenzolazo-ψ-cumenol, $C_{17}H_{18}N_2O_2$, rotgelbe Nadeln aus A., F. 73—74°.	*Acetylbenzolhydrazo-ψ-cumenol*, $C_{17}H_{20}N_2O_2$, Blättchen aus Bzl. u. Lg., F. 123°.

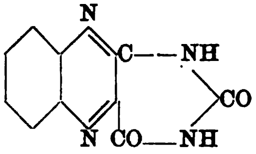
Acetyl-o-nitrobenzolazo-p-kresol, $C_{15}H_{13}N_3O_3$, gelbe Nadeln aus A., F. 99—100° (*o-Nitrobenzolazo-p-kresol*, $C_{13}H_{11}N_3O_3$, rote Nadeln aus A., F. 118°).	Prod. nicht krystallisierbar.
p-Oxyazokörper.	
Acetyloxyazobenzol.	*Acetyloxyhydrazobenzol*, $C_{14}H_{14}N_2O_2$, Nadeln aus Bzl. durch Lg., F. 114 bis 115°, ll. in A. u. Bzl., wl. in Lg.
Benzoyloxyazobenzol.	Ebenso.
Acetyl-p-toluolazophenol, $C_{14}H_{15}N_2O_2$, orangegelbe Nadeln, F. 95°.	*Acetyl-p-toluolhydrazophenol*, $C_{15}H_{16}N_2O_2$, Prismen aus Bzl. u. Lg., F. 106°. Reduziert man mit Zn u. H_2SO_4, so entsteht ein isomeres, wahrscheinlich ein Diphenylderivat, F. 141°.
ψ-Cumolazophenol, $C_{15}H_{16}N_2O$, gelbe Blättchen, F. 94°, ll. in A. u. Bzl., wl. in Lg., Acetat, $C_{17}H_{18}N_2O_2$, orangerote Nadeln aus A., F. 105°.	*Acetyl-ψ-cumolhydrazophenol*, $C_{17}H_{20}N_2O_2$, Nadeln aus Bzl. und Lg., F. 102—103°.
Acetylbenzolazo-α-naphtol	*Acetylbenzolhydrazo-α-naphtol*, $C_{18}H_{16}N_2O_2$, Blättchen aus Lg. u. Bzl., F. 157°.
Benzoylbenzolazo-α-naphtol, $C_{23}H_{16}N_2O_2$, rotgelbe Krystalle aus A., F. 118°.	*Benzoylbenzolhydrazo-α-naphtol*, $C_{23}H_{18}N_2O_2$, Prismen aus Bzl. u. Lg., F. 162°, ll. in A., Ä., Bzl.

(B. **24**. 2300—17. 27/7. [15/7.] Zürich. Chem.-anal. Lab. d. Polyt.) WAGNER.

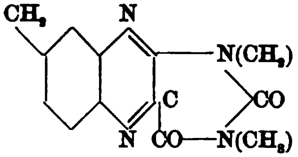
O. Kühling, *Über Azine der Harnsäuregruppe.* HINSBERG hat (B. **18**. 2130) die Einw. von m-p-Toluylendiamin auf Alloxan u. das hierbei entstehende Ureïd der Oxychinoxalincarbonsäure beschrieben. Dieses Ureïd stellt ein Azin der Alloxansäure dar. Vf. konnte durch Arbeiten in neutraler, bezw. schwach saurer Lsg. das Azin des Alloxans selbst erhalten und hat auch analoge Azine dargestellt. HINSBERG's Oxychinoxalincarbonsäure war aus dem Harnsäureazin nur schwer u. kaum rein zu erhalten. Vf. stellte sie und ihre Homologen aus den Diaminen und Mesoxalsäure dar.

Alloxazin (I), $C_{10}H_6N_4O_2$, gelbe, mkr. Nadeln, unl. in W., swl. in A., unl. in Ä., F. nicht bestimmbar; *Tolualloxazin* aus m-p-Toluylendiamin, $C_{11}H_8N_4O_2$, dem vorigen ganz ähnlich, *Naphtalloxazin*, $C_{14}H_8N_4O_2$, aus 1,2-Naphtylendiamin, gelber Nd., unl. in W.; *Dimethyltolualloxazin* (II), $C_{13}H_{12}N_4O_2$, aus Dimethylalloxantin u. m-p-Toluylendiamin, Nadeln aus sd. W. oder sd. A., F. 205—210°; *Dimethylalloxazin*, $C_{12}H_{10}N_4O_2$, aus o-Phenylendiamin, F. 236°; *Oxychinoxalincarbonsäure* (III), $C_9H_6N_2O_3$, gelbe Nadeln aus h. W.; *Naphtazinoxycarbonsäure*, $C_{13}H_8N_2O_3$.

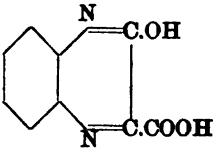
I



II



III



(B. **24**. 2363—69. 27/7. [16/7.] Berlin. Organ. Lab. d. techn. Hochsch.) WAGNER.

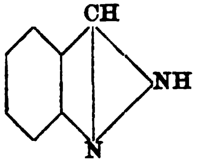
E. Baumann, *Über die Verseifbarkeit der Sulfone und Benzolsulfinsäureester.* OTTO's Einwand (91. II. 165) gegen die von STUFFER ausgesprochene Regelmäßigkeit läßt außer Acht, daß nicht behauptet wurde, Sulfone, $CH_2(CH_2SO_2R)_2$, seien unverseifbar, sondern nur sie seien bei gewöhnlichem Drucke unverseifbar.

Vf. bemerkt dann, daß sich die von STUFFER u. AUTENRIETH erhaltenen, unter Sulfinsäurebild. leicht verseifbaren Sulfonalen als die von OTTO prognostizierten, den Sulfonen isomeren Sulfinsäureester mit vierwertigem Schwefel betrachten lassen, daß aber dagegen die Beständigkeit des Sulfonals selbst spricht. Es sei deshalb nur eine Art von Sulfinsäureestern, nämlich $\frac{R}{H}{>}S{<}\frac{O}{O}$ anzunehmen; eine Unterscheidung zwischen Sulfonen u. Sulfinsäureestern sei nicht möglich, u. die Verseifbarkeit der Sulfone hänge lediglich von der Stellung der Sulfongruppen ab. Ganz analog ist übrigens das verschiedene Verhalten der Halogensubstitutionsprodd. bei der Verseifung. (B. **24.** 2272—77. 27/7. [13/7.] Freiburg i. B. Univ.-Lab.) WAGNER.

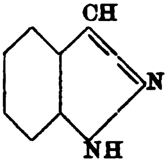
Jesse H. Holmes, *Über p-Xyloldisulfosäure.* In der Absicht, einen Körper zu erhalten, der zwei Sulfinidgruppen, $\frac{SO_2}{CO}{>}NH$, enthält, wurde eine Disulfonsäure des p-Xylols dargestellt. Zu diesem Behufe wurde p-Xylol mit rauchender H_2SO_4 in die Monosulfonsäure, deren Natronsalz durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid in das Sulfochlorid, dieses in seine Sulfosäure u. das Natronsalz der letzteren in das *Disulfochlorid* übergeführt. Dasselbe, von der Formel $C_6H_2(SO_2Cl)_2(CH_3)_2$ hat F. 72—74°, bildet weiße, strahlige Massen u. konnte am besten aus PAe. umkrystallisiert werden. Durch zwölfstündiges Kochen mit W. wurde daraus die *p-Xyloldisulfosäure* bereitet, die in Nadeln krystallisiert, welche in W. sll. sind. Deren Bariumsalz, $C_6H_2(CH_3)_2(SO_3)_2Ba$, ist wasserfrei, das Calciumsalz hat 4 Mol. Krystallwasser, das Bleisalz drei, das Magnesiumsalz sieben u. das Silbersalz ein Molekül. Aus dem Disulfonchlorid zweier verschiedener Darstellungen wurde durch NH_3 das *Disulfonamid*, $C_6H_2(CH_3)_2(SO_2NH_2)_2$, in zwei nicht ganz übereinstimmenden Formen erhalten; es schm. unter Zersetzung bei 294—295°. Es gelang nicht, dieses Disulfonamid durch Oxydation mit alkal. Permanganatlsg. in einen Körper mit zwei Sulfinidgruppen umzuwandeln; vielmehr entstand dabei die *Disulfamin-p-toluylsäure*, $C_6H_2(CH_3)(SO_2NH_2)_2CO_2H + H_2O$, die bei 105° das Krystallwasser verliert u. bei 272° schm. Das Kaliumsalz enthält zwei, das Bariumsalz, $[C_6H_2(CH_3)(SO_2NH_2)_2CO_2]_2Ba$, fünf, das Bleisalz sechs, das Silbersalz zwei Moleküle Krystallwasser, u. das Calciumsalz ist wasserfrei. Über die Konstitution der p-Xyloldisulfosäure konnte kein sicherer Aufschluß erlangt werden. (AmCh. **13.** 371—84. JOHNS HOPKIN's Univ. Lab. von REMSEN.)
BODLÄNDER.

K. Auwers u. F. v. Meyenburg, *Über eine neue Synthese von Derivaten des Isindazols.* Nach FISCHER entsprechen die Indazole der Formel I, die Isindazole der Formel II:

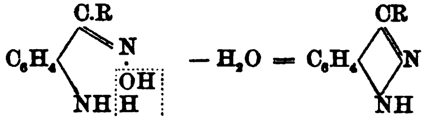
I



II



Es ließ sich erwarten, daß durch wasserentziehende Mittel die Oxime aromatischer o-Amidoketone, z. B. nach:



Isindazole entstehen. Dies ist der Fall; durch Beckmann'sche Mischung entsteht aus dem Oxim des o-Amidoacetophenons ein Acetylindazol, welches verschieden ist von Fischer's Acetylindazol, u. welches identisch ist mit dem durch Beckmann'sche Mischung aus dem Oxim des o-Acetylamidoacetophenons entstehenden. Es ist also die Acetylgruppe an das dem Benzolkern benachbarte N-Atom getreten. Analog verläuft die Rk. beim o-Amidobenzophenon. Während Fischer's Acetylindazol bei der Verseifung das Indazol liefert, werden aus den Isindazolen die Oxime zurückgebildet, u. zwar entsteht aus Acetylmethylisindazol dasselbe o-Amidoacetophenonoxim, aus Acetylphenylisindazol aber ein isomeres o-Amidobenzophenonoxim. Dies entspricht insofern den Hantzsch'schen Anschauungen, als von den Oximen mit einem aliphatischen Radikal nur ein Oxim beständig ist. — Erhitzt man o-Amidobenzophenon mit salzs. Hydroxylamin auf höhere Temperatur, so entsteht Benzenylphenylenamidin, $C_6H_4\genfrac{}{}{0pt}{}{<N>}{<NH>}C.C_6H_5$, jedenfalls entsteht aus dem Oxim zunächst durch Beckmann'sche Umlagerung das o-Amidobenzanilid, daraus das Amidin. Ähnlich wird aus Acetomesitylen u. Hydroxylamin das Acetylmesidins gebildet.

o-Amidoacetophenonoxim, $C_8H_{10}N_2O$, Nädelchen aus h. W., F. 109°, ll. in h. W., ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., wl. in Lg., Diacetat des Oxims, $C_{12}H_{14}N_2O_3$, Blättchen aus 30%ig. A., F. 127°; Iz 1,3-Acetylmethylindazol, $C_{10}H_{10}N_2O$, Nadeln aus h. W., ll. in den üblichen Lösungsmitteln bis auf Lg.; *o-Acetylamidoacetophenonoxim*, $C_{10}H_{12}N_2O$, Nadeln aus h. W., Prismen aus Bzl., F. 149—150°; *Iz 1,3-Acetylmethylindazol*, $C_{10}H_{10}N_2O$, durch Acetylierung von Methylindazol, Blätter aus 30%ig. A., F. 72°; *o-Amidoacetophenonhydrazon*, $C_{14}H_{15}N_3$, Nädelchen aus h. A., zll. in h. W., sll. in Ä., Bzl., Chlf., wl. in Lg.; *o-Amidobenzophenonoxim*, $C_{13}H_{12}N_2O$, Nädelchen, ll., in k. W. u. Bzl. wl., sein Diacetat, $C_{17}H_{16}N_2O_3$, F. 218°, wl.; *Iz 1,3-Acetylphenylisindazol*, $C_{15}H_{12}N_2O$, F. 185°, Blättchen oder Nadeln aus verd. A.; *Acetyl-o-amidobenzophenon*, $C_{15}H_{13}NO_2$, Nadeln oder Blättchen aus verd. A., F. 72°; isomeres *o-Amidobenzophenonoxim*, $C_{13}H_{12}N_2O$, F. 123—125°. (B. **24**. 2370—88. 27/7. [11/7.] Heidelberg. Univ.-Lab.) Wagner.

Ed. Bourgeois, *Über die Tolylnaphtylsulfide* (Krafft **90**. II. 880). Die Verbb. wurden aus Bleinaphtylmerkaptiden und Bromtoluolen durch 6-stünd. Erh. auf 225° erhalten, die Reaktionsmasse wurde mit Ä. ausgezogen u. der Rückstand der so erhaltenen Lsg. im luftverd. Raum rektifiziert:

p-Tolyl-β-naphtylsulfid, $C_6H_4(CH_3).S.C_{10}H_7$, Blättchen aus verd. A., wl. in A., zll. in Ä. u. CS_2, F. 70,5°, K_{12}. 237,5°;
p-Tolyl-α-naphtylsulfid, $C_6H_4(CH_3).S.C_{10}H_7$, monoklin aus A., F. 40,5°, K_{12}. 233°;
m-Tolyl-β-naphtylsulfid, $C_6H_4(CH_3).S.C_{10}H_7$, Nadeln aus verd. A., F. 60°, K_{12}. 236°, wl. in k. A., zll. in Ä., CS_2, Essigsäure;
m-Tolyl-α-naphtylsulfid, $C_6H_4(CH_3).S.C_{10}H_7$, flüssig, K_{12}. 229,5—230°;
o-Tolyl-β-naphtylsulfid, $C_6H_4(CH_3).S.C_{10}H_7$, flüssig, K_{12}. 232°;
o-Tolyl-α-naphtylsulfid, $C_6H_4(CH_3).S.C_{10}H_7$, flüssig, K_{12}. 231°.

Bei der Bestimmung der KK. war das Thermometer bis 215° im Dampf. (B. **24**. 2264—67. 27/7. [1/7.] Lüttich. Spring's Lab.) Wagner.

W. v. Sowinski, *Über die Hydrierungsstufen der Naphtoësäuren*. Die Resultate ergeben sich aus der Tabelle:

I	II	III	IV	V	VI
Labile	Stabile	α-Tetrahydrosäure	Labile	Stabile	β-Tetrahydrosäure
α-Dihydrosäure			β-Dihydrosäure		
F. 76°.	F. 112°.	F. 68°.	F. 103°.	F. 158°.	F. 94°.
Aus α-Naphtoësäure durch Na-Amalgam bei Einleiten von CO_2 bei 0—5°. Br bildet $C_{10}H_7H_2Br_2(COOH)$, welche durch k. Alkali in HBr, $C_{10}H_7HBr(COOH)$ und $C_{10}H_7Br$ zers.	Aus I durch K mit Alkali. Aus α-Naphtoësäure durch Na-Amalgam bei gewöhnl. Temperatur ohne CO_2. Br bildet $C_{10}H_7H_2Br_2(COOH)$ F. 136°, welches mit k. Alkali HBr und α-Naphtoësäure liefert.	Aus α-Naphtoësäure oder aus II beim K mit Na-Amalgam. Aus α-Naphtoësäure durch Amylalkohol u. Na. Brom wirkt substituierend.	Aus β-Naphtoësäure wie I. Br wirkt wie bei I.	Entsteht wie II. Br wirkt unter HBr entwickl.	Entstehung wie bei III. Br wirkt substituierend.

(B. 24. 2354—63. 27/7. [13/7.] Berlin. Org. Lab. d. techn. Hochsch.) Wagner.

Eugen Bamberger u. **Carl Goldschmidt**, *Über Äthyl-α naphtylamin.* Die Verbindung wurde dargestellt, um sie als alkyliertes Naphtylamin mit dem Tetrahydro-α-naphtochinolin vergleichen zu können. Mit Diazoverbb. entstehen p-substituierte Azofarbstoffe. Durch Spaltung des aus dem Amin- u. diazotierter Sulfanilsäure entstehenden Phenyl-α-äthylnaphtylaminsulfosäure erhält man *p-Äthylnaphtylendiamin*, $C_{10}H_6(NH_2)NH.C_2H_5HCl$, Nadeln, F. über 300°, sll. in W. Die Farbstoffreaktionen des Diamins unterscheiden sich wesentlich von denen des Diamins. HCl, H_2S, $FeCl_3$ bewirken schwach braune Färbung; Anilin, $K_2Cr_2O_7$ u. Eisessig braunrote, beim K. dunkelbordeauxrot werdende, $K_2Cr_2O_7$ und salzsaures m-Toluylendiamin ein blaugrünes, welches beim K. in Rot übergeht. (B. 24. 2469—92. 27/7. [6/7.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) Wagner.

A. Ladenburg, *Nachtrag zu den Eigenschaften des Diäthylendiimins (Piperazin).* Nitrosopiperazin, $C_4H_8N_2(NO)_2$, gelbl. Blätter aus h. W., F. 158°, wl. in k. W. und Ä., ll. in h. W. u. h. verd. A.; γ-Dimethylpiperazinchlorhydrat, $C_4H_8N_2(CH_3)_2.2HCl$, Prismen aus A., $C_4H_8N_2(CH_3)_2.H_2PtCl_6$, Prismen aus h. konz. $HCl.C_4H_8N_2(CH_3)_2.H_2CdJ_4$. (B. 24. 2400—2. 27/7. [16/7.].) Wagner.

Wolter Aschan, *Über einige Derivate der Homopiperidinsäure* (II, vgl. 91. I.). Vf. hat die a. a. O. beschriebenen Alkylpiperidone etwas genauer unters., β-Methylpiperidon dargestellt und γ-Amidobuttersäure synthetisch gewonnen. *γ-Phtalimidopropylmethylmalonsäureester*, $C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2.CH_2.C(CH_3)(COOC_2H_5)_2$, aus γ-Brompropylphtalimid und Methylmalonsäureester, Öl; *α-Methylhomopiperidinsäure*, $COOH.CH(CH_3).CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$, Prismen oder Blättchen aus 90%-igem Alkohol, F. 168—170° u. Zers., sll. in W., unl. in A., Ä.; $(C_6H_{13}O_2N)_2H_2PtCl_6$, Blätter, F. 190° u. Zers., ll. in W., unl. in A. u. Ä.; durch Destillation der Säure entsteht *β-Methylpiperidon*, $CH_2<\begin{matrix}CH(CH_3)-CO\\CH_2-CH_2\end{matrix}>NH$, F. 53,5—55°, hygroskopisch, ll., wl. in k. Lg.; *β-Phtalimidoäthylmalonester*, $(C_8H_4O_2):N.CH_2.CH_2.CH(COOC_2H_5)_2$, Blättchen oder Prismen, F. 42—44°, ll., geht mit HCl im Rohr in γ-Amidobuttersäure über. Durch Reduktion von β-Benzylpiperidon mit Amyl-A. und Na wurde *β-Benzylpiperidin*, $CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH(C_7H_7)-CH_2\end{matrix}>N$, Öl, wl. in W., erhalten. (B. 24. 2442—50. 27/7. [15/7.] Berlin I. Univ.-Lab.) Wagner.

Martin Krüger, *Über Betaïne der Pyridinbasen.* (Diss. Berlin. [6/3.] — C. 91. I. 878. 977.) PROSKAUER.

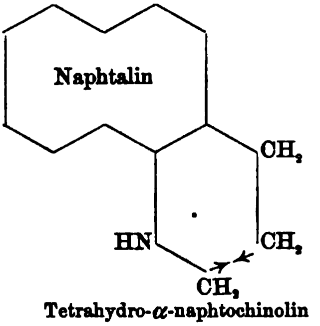
O. Rhoussopoulos, *Über Methantrichinoil oder Trichinylmethan.* Vf. glaubt, die von ihm aus Chinolin und Jodoform, bez. Chloroform erhaltenen Verbb. Methantrichinoiljodhydrat und Methantrichinoilchlorhydrat (B. **16**, 202) seien Salze des Trichinylmethans (**91**. II. 174) und plaidiert für seine Nomenklatur. (Die Ansicht des Vfs. ist aber falsch, da seine Verbb. nur lose Additionsprodukte sind. Die Jodoformverbindung zerfällt schon durch Alkohol. Ref.) (B. **24**. 2267—68. 27/7. [7/7.] Athen.) WAGNER.

C. Gräbe u. **A. Philips**, *Über Oxydation des Alizaringrüns und des Alizarinindigblaus.* Alizarin läſst sich durch Erw. mit H_2SO_4 höher hydroxylieren (**91**. I. 262), aus Chinalizarin wurde sogar Hexaoxyanthrachinon erhalten (GATTERMANN **91**. I. 828). Vf. erhielten aus Alizaringrün u. Alizarinindigblau folgende Verbb.:

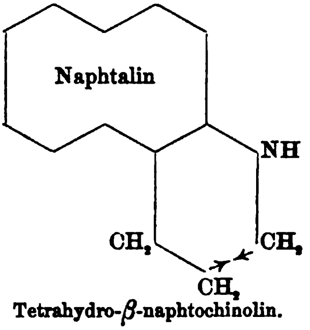
Trioxyanthrachinolin (Oxyalizarinblau) wird aus dem in Nitrobenzol unl. Teil des Alizaringrüns durch Sublimation gewonnen oder aus der im Alizaringrün enthaltenen Sulfosäure durch Erh. mit HCl auf 180°. *Tetraoxyanthrachinolin* kann durch Sublimation von Alizarinindigblau oder aus Alizaringrün durch Ausziehen mit Nitrobenzol gewonnen werden. *Pentaoxyanthrachinolin (Trioxyalizarinblau)* ist der Hauptbestandteil des Alizarinindigblaus u. wird daraus durch Nitrobenzol oder Eg. krystallisiert erhalten. Es war bisher fraglich, ob die Hydroxylierung des Alizarinblaus im Benzol- oder Pyridinkern stattfindet, da bei Oxydation mit HNO_3 (D. 1,35), sowohl aus Alizaringrün als aus Alizarinindigblau reichlich — etwa 50% — Chinolinsäure entsteht, muſs der Benzolkern hydroxyliert sein. Ferner wird durch diese Verss. die Existenz des Pyridinkerns im Alizarinblau zweifellos. (B. **24**. 2297—99. 27/7. [15/7.] Genf. Univ.-Lab.) WAGNER.

Eug. Bamberger, *Die Wirkung der Wasserstoffaddition auf tricyklische Systeme.* (V. Über hydrierte Chinoline.) Anthracen und Phenanthren eignen sich nicht zum Studium der Wasserstoffaddition auf tricyklische Systeme, ersteres nimmt nur zwei Atome Wasserstoff auf, letzteres zwar vier aber in unbekannter Stellung. Es wurden deshalb die Naphtochinoline untersucht. Durch Einw. von Sn und HCl werden vier Wasserstoffatome aufgenommen und zwar vom N-haltigen Ringe, der alicyklische Eigenschaften annimmt, während der nicht hydrierte Doppelring Naphtalinfunktionen übernimmt. Es verhalten sich also z. B. die Tetrahydronaphtochinoline wie alkylierte Naphtylamine. Durch Natrium und Amylalkohol gehen die Naphtochinoline in Oktohydrüre über, der hydrierte Komplex hat alicyklische, der übrig bleibende hat Benzolfunktionen. Aus jedem Tetrahydrür entstehen zwei Oktohydrüre, ein aromatisches u. ein alicyklisches Oktohydrür.

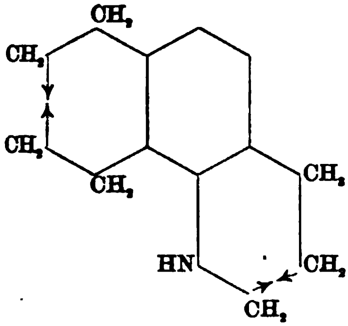
Bei den aromatischen Oktohydrüren ist der mittlere Ring nicht hydriert, sie haben den Charakter trisubstituierter Aniline, während die alicyklischen Oktohydrüre als alkylierte Benzylamine oder alkylierte Methylbenzylamine erscheinen.



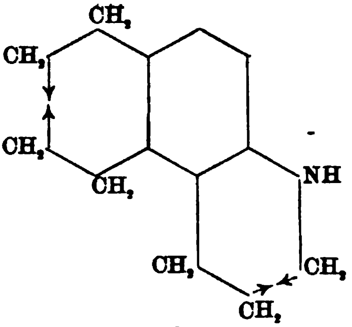
Tetrahydro-α-naphtochinolin



Tetrahydro-β-naphtochinolin.



ar-Oktohydro-α-naphtochinolin



ar-Oktohydro-β-naphtochinolin.

Sie entsprechen dem o-o-m-, bezw. dem o-m-p-trimethylierten Methylanilin. (B. **24**. 2463—69. 27/7. 6/7. München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

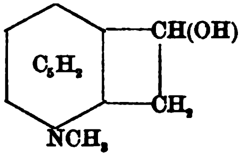
E. Bamberger u. **L. Stettenheimer**, *Über Tetrahydro-α-naphtochinolin*. (6. Über hydrierte Chinoline.) *α-Naphtochinolin*, F. 52°, K_{47}. 223°, K_{719}. 338°, monokline Tafeln aus Lg., zur Darst. — nach SKRAUP — kann man 100 g α-Naphtylamin auf einmal verarbeiten, geht durch Sn u. HCl in *Tetrahydro-α-naphtochinolin*, $C_{13}H_{12}$: NH, Blättchen aus sd. Lg., F. 46,5°, über. Oxydationsmittel färben in saurer Lsg. karmoisinrot. $C_{13}H_{12}$: NH.HCl, Prismen, F. 260—261°, unl. in W., geht beim K. mit HCl in ein wahrscheinlich polymeres Salz über, $C_{13}H_{12}$: N.NO, citronengelbe Prismen aus Lg., F. 59,5°, ll. in organ. Lösungsmitteln. Die Base verhält sich (vgl. vorst. Ref.) wie ein alkyliertes α-Naphtylamin, besonders gegen Diazoverbb. *Phenylazotetrahydro-α-naphtochinolinsulfat*, $[C_{13}H_{11}.NH(N_2C_6H_5)]_2.H_2SO_4$, grüne Prismen aus W. durch A.; *p-Amidotetrahydro-α-naphtochinolin* aus dem vorigen durch $SnCl_2$ ist sehr unbeständig, färbt sich mit H_2S, HCl u. $FeCl_3$ braunrot, ebenso mit Anilin, Essigsäure u. $K_2Cr_2O_7$, die Lsg. wird beim K. bordeauxrot u. trübe, m-Toluylendiaminchlorhydrat Essigs., Natriumacetat und $FeCl_3$ färben tief rotbraun. Das Chlorhydrat, $C_{13}H_{14}N_2.2HCl$, Nädelchen, ll. in W., verd. A., wl. in Ä. (B. **24**. 2472—80. 27/7. [6/7.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

Eug. Bamberger u. **Ludw. Stettenheimer**, *Über aromatisches Oktohydro-α-naphtochinolin*. (7. Über hydrierte Chinoline.) Die Base ist das einzige Prod. bei der Reduktion des Tetrahydrürs, sie zeigt das Verhalten eines Alkylanilins, reagiert mit Diazochloriden, durch Reduktion der komb. Verbb. entsteht p-Amido-ar-oktohydro-α-naphtochinolin, welches zwar im allgemeinen die Rkk. der p-Diamine zeigt, aber nicht die Indamin- u. Saffraninrk. Die Ursache liegt in den zahlreichen alicyklischen Seitenketten (vgl. BAMBERGER **91**. II. 161).

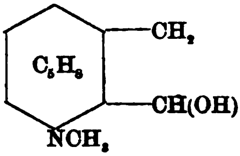
ar-Oktohydro-α-naphtochinolin, $C_{13}H_{17}N$, Tafeln, aus sd. Lg., F. 47—48°, $K_{27.5}$. 216°, langsam flüchtig mit Wasserdampf, hexagonal rhomboedrisch, wirkt reduzierend, $C_{13}H_{17}N.HCl$, Tafeln, monoklin, 1,0789 : 1 : 1,7101, β 68° 71′ (nach HAUSHOFER); $C_{13}H_{17}N.H_2SO_4$, Nadeln aus A. durch Ä., F. 187°; $C_{13}H_{17}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$, zll. in h. W., wl. in k. W.; $(C_{13}H_{17}N)_2H_2PtCl_6$, scheint in drei Formen vorzukommen; Nitrosoverb., $C_{13}H_{17}N.NO$, gelbl. Rosetten aus A., F. 77,5°; Acetylverb., $C_{13}H_{17}N(CH_3CO)$, Prismen aus Lg., F. 68—69°, ll. in org. Lsgsm., wl. in h. W., triklin; *n-Methyloktohydro-α-naphtochinolin*, $C_{13}H_{16}NCH_3$, Nadeln aus sd. W., F. 202°; *ar-Oktohydro-α-naphtochinolin-p-azobenzolsulfosäure*, $C_{13}H_{16}N(N_2C_6H_4SO_3H)$, Nädelchen aus W.; *ar-Oktohydro-p-amido-α-naphtochinolin*, $C_{13}HN(NH_2)$, Prismen aus Ä., F. 97°, sehr beständig, sll. in A., Chlf., ll. in A., wl. in Lg. u. W. Das Oktohydrin geht mit verd. H_2SO_4 und $K_2Cr_2O_7$ in das *Ditetrahydro-α-naphtochinolin*, $C_{26}H_{26}N_2$, über,

tertiäre Base, welche sich nicht mit Diazochloriden verbindet, Nadeln aus Chlf.-A., F. 282°, sll. in Bzl., Chlf., weniger in A., kl. in Lg. (B. **24**. 2481—95. 27/7. [6/7.] München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) WAGNER.

C. Liebermann, *Über das Benzoyl-ψ-tropeïn, ein Nebenalkaloid der javanischen Cocablätter.* Die auf Java kultivierte, schmalblätterige Cocapflanze enthält 2°/₀ Alkaloide, wenig Cocaïn, aber viel Cinnamylcocaïn. Den Hauptbestandteil bilden nichtkrystallisierbare Cinnamylverbb., diese enthalten das neue Alkaloid, welches kein eigentliches Cocaïn ist, sondern ein benzoyliertes ψ-Tropeïn. Zur Reinigung dient das in k. W. swl. Bromhydrat, $C_{15}H_{20}NO_2Br$; *Benzoyl-ψ-tropeïn*, $C_8H_{14}NO(C_7H_5O)$, F. 49°, alkoh. Lsg., reagiert stark alkalisch, sll. in A., Ä., Chlf., Bzl., Lg., Chlorhydrat, $C_{15}H_{19}NO_2.HCl$, Nadeln, ll. in W., F. 271°; $(C_{15}H_{19}NO_2)_2H_2PtCl_6$, fleischfarbener Nd., unl. in sd. W., A., Ä.; $C_{15}H_{19}NO_2.HAuCl_4$, gelbe Nadeln, wl. in W., F. 208°. Das Benzoyl-ψ-tropeïn kann auch aus den Spaltungsprodd. — ψ-Tropin u. Benzoësäureanhydrid — leicht wiedergewonnen werden. Analog entsteht Cinnamyl-ψ-tropeïn, $C_8H_{14}NO(C_9H_7O)$, F. 87—88°, sll. in k. A., Ä., Bzl., weniger in Lg. Mydriatische Wirkung hat Benzoyl-ψ-tropeïnchlorhydrat nicht, bewirkt aber starke lokale Anästhesie. Ob zwischen Tropin u. ψ-Tropin die in den Formeln:



und



ausgedrückte Bezeichnung besteht, mufs noch dahingestellt bleiben. Gegen LADENBURG (**91**. II. 177) bemerkt Vf., dafs ihm nur die Reindarstellung von Pyridinbasen aus Tropin nicht gelungen ist, ihre Bildung ist sicher. Ferner seien die von LADENBURG erwähnten Oxydationen an völlig hydrierten Ringen gewonnen, Tropin sei aber eine Tetrahydroverb. (B. **24**. 2336—45. 27/7. [13/7.] Berlin. Org. Laborat. d. techn. Hochschule.) WAGNER.

Thomas B. Osborne, *Die Proteïde oder Albuminoide des Hafers.* Forts. zu **91**. II. 177. Wird gestofsener Hafer mit k. zehnproz. Kochsalzlsg. extrahiert, so werden bis 1,3°/₀ des Hafers an einem Proteïd erhalten, das sich gegen Reagenzien ähnlich wie das von WEYL aus tierischen Muskeln dargestellte *Myosinglobulin* verhält; es koaguliert aber nicht wie dieses bei 55—60°, sondern bei 80—100°. Vielleicht ist es ebenso wie das Myosin das Umwandlungsprod. aus Myosinogen. Die durchschnittliche Zus. mehrerer Präparate ist unter I mitgeteilt. — Nachdem der Hafer durch A. von D. 0,9 erschöpft ist, läfst sich aus ihm durch zehnproz. Kochsalzlsg. ein Körper der Zus. II u. durch verd. Kalilauge ein Körper der Zus. III extrahieren, die vielleicht die unl. Modifikation des direkt durch Kochsalzlsg. aus Hafer extrahierten Globulins I darstellen. — Wird Hafer ohne vorgängige Extraktion mit W. oder verdünntem A. durch verd. Kalilauge extrahiert, so geht fast die Gesamtmenge der Proteïde in Lsg. Wird der extrahierte Körper mit verd. A. behandelt, so bleibt ein Körper der Zus. IV zurück, der vielleicht mit dem von JOHNSTON u. NORTON durch Extraktion von Hafer mit verd. NH_3 erhaltenen *Avenin* identisch ist.

Wird Hafer der Einw. von W. ausgesetzt, so wird ein grofser Teil der Proteïde in verd. Kalilauge unl., u. zwar um so mehr, je länger die Einw. des W. gedauert hat. Wird darauf das in verd. A. l. Proteïd entfernt u. mit Kalilauge extrahiert, so geht ein Körper in Lsg., dessen Zus. nach den unter V mitgeteilten Durchschnittswerten der Analyse mit der des Globulins I identisch ist. Vielleicht ist das Proteïd

V dasselbe, aus dem KREUSLER sein Haferlegumin u. NORTON seinen „Proteïnkörper" erhalten hat.

Wird gestoſsener Hafer mit zehnprozent. Kochsalzlsg. von 65° behandelt, so scheidet sich beim Abkühlen der Lsg. ein Proteïd in kugeligen Aggregaten aus, dessen Zus. u. Eigenschaften verschieden sind von denen des Proteïds, das durch Extraktion mit k. Kochsalzlsg. erhalten wurde. Es ist in reinem W. l. u. wird aus der Lsg. durch etwas Kochsalz gefällt; bei Zusatz von mehr Kochsalz geht es wieder in Lsg. u. durch Sättigung mit Salz wird es von neuem gefällt. Aus Lsgg. in dest. W. u. aus solchen in Kochsalzlsg. erhält man es in *regulären Oktaëdern* krystallisiert, welche als solche von S. L. PENFIELD bestimmt worden sind. Die besten Krystalle entstehen, wenn man den Körper in k. W. löst, dann NaCl zufügt, bis ein starker Nd. entsteht, diesen durch Erwärmung auf 60° in Lsg. bringt u. sehr langsam in einem Wasserbade, dessen Anfangstemperatur 60° ist, abkühlen läſst. Die Analyse der kugeligen Aggregate gab die Durchschnittswerte in VI.

Der wss. Extrakt von Hafer enthält sehr wenig Proteïde, welche aus einem Acidalbumin, einem oder mehreren Globulinen u. einer Proteose bestehen; ein echtes Albumin wird durch W. nicht extrahiert. Dagegen scheint sich eine kleine Menge *Albumin* in dem mit Kochsalzlsg. hergestellten Extrakte zu befinden.

	I	II	III	IV	V	VI
Kohlenstoff . .	52,34	52,48	52,45	53,49	52,49	52,22
Wasserstoff . .	7,21	6,94	6,92	7,01	7,10	6,98
Stickstoff . . .	16,88	16,85	16,63	16,39	17,11	17,85
Schwefel . . .	0,88	0,57	0,81	0,99	0,80	0,77
Sauerstoff . . .	22,69	23,16	23,19	22,12	22,50	22,18.

(AmCh. **13.** 385—413. Connecticut Agricult. Exp. Station.) BODLÄNDER.

F. Anderlini, *Cantharidin.* Im ersten Teile seiner Arbeit beschreibt Vf. die Cantharidinderivate, über welche bereits früher (**91.** I. 178) berichtet wurde. Der zweite Teil handelt von einer neuen *Darstellung der Cantharsäure.* Diese Säure wurde zuerst von PICARD, später von HOMOLKA (B. **19.** 1086) dadurch erhalten, daſs er Jodwasserstoff auf Cantharidin unter Druck einwirken lieſs. Wie Vf. gefunden hat, bildet sich die Säure auch unter anderen Umständen, namentlich auch beim Behandeln des Cantharidins mit Chlorsulfonsäure. Die Cantharsäure schm. bei 275° u. krystallisiert nach Messungen NEGRI's rhombisch, das Oxim krystallisiert monosymmetrisch. Von Ammoniak wird die Cantharsäure in ähnlicher Weise wie das Cantharidin in eine mit dem Cantharidinimid isomere Verb. übergeführt, welche bei 187° schm.

Wenn man Cantharsäure mit Acetylchlorid im Rohre erhitzt, so erhält man eine mit dem Cantharidin isomere Verb., welche Vf. *Isocantharidin* nennt. Die Substanz verwandelt sich durch Kochen mit W. in eine beständige zweibasische Säure, die *Isocantharidinsäure*, welche mit der Cantharidinsäure gleich zusammengesetzt ist. Das Isocantharidin schm. bereits bei 75—76° u. krystallisiert monosymmetrisch. Die Isocantharidinsäure schm. bei 153°. Ihre Formel ist $C_{10}H_{14}O_5 + H_2O$. Bei 100° verliert sie 1 Mol. W. u. schm. dann unter Abgabe eines weiteren Mol. W. bei 163°. Das dabei entstehende Anhydrid schm. wieder bei 75—76° u. läſst sich durch Kochen mit W. in die ursprüngliche Säure zurückverwandeln. Die Isocantharidinsäure ist eine zweibasische Säure, welche Carbonate zersetzt. Mit Silbernitrat giebt die ammoniakalische Lösung der Säure einen weiſsen amorphen, mit Barytwasser einen krystallinischen, mit Bleizucker einen amorphen Nd. Die Salze enthalten Krystallwasser, welches sie nur unter Zers. abgeben. Das Silbersalz ist $C_{10}H_{12}Ag_2O_5 + 3H_2O$ und das Barytsalz $C_{10}H_{12}BaO_5 + 5H_2O$. Der Methylester der Isocantharidinsäure

wird durch Einw. von Methyljodid in methylalkoh. Lsg. auf das getrocknete Silbersalz dargest., F. 81—82°, Zus. $C_{10}H_{12}(CH_3)_2O_5$. (B. **24**. 1993—2000. 13/7. Padua. Chem. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

F. Anderlini u. **A. Ghira**, *Neue Darstellung der Cantharidinsäure und ein neues Isomeres des Cantharidins.* (Gz. **21**. 52—62. 1/7. — C. **91**. II. 435.) SACHSSE.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Cassedebat, *Der Eberth-Gaffky'sche Bacillus und die Pseudotyphusbacillen.* Vff. bemühte sich, im Leitungswasser von Marseille, einer Stadt, wo der Abdominaltyphus endemisch herrscht u. oft auch epidemisch auftritt, die Typhusbacillen aufzufinden. Es wurden nicht weniger als 70 Wasserproben in ca. 250 Kulturen untersucht (im Mittel je 10 Tropfen W.), es gelang aber nie, Typhusbacillen nachzuweisen. Jedoch schliefse dieses negative Ergebnis die Ggw. besagter Keime in dem fraglichen W. nicht aus. Was wolle die Unters. von 2500 Tropfen W. besagen, welche überdies an verschiedenen Punkten u. im Laufe von 5—6 Monaten entnommen seien, wenn allein die Longchamps-Leitung 2500 l in der Sekunde liefere! Auf Grund unzureichender Merkmale dürfe man nie den Nachweis von Typhusbacillen im W. als erbracht ansehen, da Mikroben im W. vorkämen, welche mit den Typhusbacillen sehr leicht verwechselt werden könnten. Verfasser hat drei verschiedene Arten solcher „Pseudobacillen" isoliert, welche selbst in Carbolsäure-haltiger Nährgelatine mit den echten Bacillen keine Unterschiede zeigten. Brauchbare Anhaltspunkte für die Unterscheidung der echten von den Pseudotyphusbacillen lassen sich nur durch sorgfältige Vergleiche gewinnen, bei denen der Einflufs des Wachstums auf verschiedenartig gefärbte flüssige Nährsubstrate (Bouillon u. Milch) nach dem Vorgange von NOEGGERATH (**87**. 1554) geprüft, ferner der Zeitpunkt des Erscheinens der Kolonien in den verschiedenen Nährgelatinen, sowie der Grad der Trübung u. das Aussehen des Bodensatzes in Nährbouillon u. Peptonlsgg. in Betracht gezogen wird. — Verss. über die Lebensfähigkeit echter Typhusbacillen im Leitungswasser von Marseille zeigten, dafs dieselben im sterilisierten W. bis zum 40., resp. 41. Tage, in ebensolchem, aber nachträglich noch mit sechs verschiedenen Arten von gewöhnlichen Wasserbakterien infizierten W. bis zum 16., resp. 17. Tage lebens- u. entwickelungsfähig blieben. (AJP. 1890. Nr. 10; Hyg. Rundsch. **1**. 511—12. Juli.) PROSKAUER.

H. Nielsen, *Die Bakterien in dem Kopenhagener Leitungswasser.* Kopenhagen wird teils durch Grundwasser, teils durch Oberflächenwasser aus dem Sönder- und dem Damhussee versorgt; letztere Versorgung kommt fast ausschliefslich in den Monaten Januar bis April zur Verwendung. Die Filtration des Seewassers geschieht derart, dafs dasselbe erst in Klärbassins u. von da auf die Filter gelangt; die angewandte Filtrationsgeschwindigkeit beträgt 180 mm pro Stunde. Das Wasser ist fast bakterienfrei. Vf. hat neben der Bakterienanzahl auch ihre Arten bestimmt u., um die Einw. der verflüssigenden Keime zu eliminieren, die Kulturen bei 4—5° C. aufbewahrt. Die verflüssigenden Kolonien wurden zudem noch auf den Platten durch Phenol oder Sublimat abgetötet. Auf diese Weise wurden im filtrierten W. 52 Arten konstatiert. Um Typhuskolonien auf Kartoffeln besser beobachten zu können, soll die Impfung der letzteren mittels Platinnadel geschehen. Weder die atmosphärischen Niederschläge, noch die Temperatur hatten irgend welchen Einflufs auf die Anzahl der Keime oder der Arten. Dagegen war in der Zeit, wo die Hauptmenge des Leitungswassers aus dem Damhussee bestand, nicht nur die Zahl, sondern auch die Bakterienspezies viel gröfser, als z. Z., wo die Brunnen fast ausschliefslich die Versorgung besorgten. In den Stadtleitungen enthielt das W. mehr Keime als gleich

nach der Filtration, aber der Unterschied war nur bedeutend, wenn technische Fehler oder Störungen in den Leitungen vorlagen. Durchschnittlich hielten die Filter 90—99% der Keime des unfiltrierten W. zurück. Nach dem Vf. tragen viele von den Wasserkeimen nach verschiedenen Richtungen zur Verbesserung des W. bei, u. der Filterbetrieb im Grofsen ist wesentlich von den biologischen Prozessen im Filter selbst abhängig. Zur hygienischen Kontrolle eines Leitungswassers, welches von Oberflächenwasser stammt, gehört eine regelmäfsige Unters. auf pathogene Keime. In 55 Proben hat Vf. im Laufe eines Jahres im Kopenhagener Leitungsw. keine solchen gefunden. (Diss. Kopenhagen. Hyg. Rundsch. 1. 509—10.) Proskauer.

Alexander Wladimiroff, *Osmotische Versuche an lebenden Bakterien.* Es war zu erwarten, dafs die Bakterienzellen ähnliche osmotische Erscheinungen aufweisen würden, wie sie insbesondere von de Vries (**88**. 976) bei den Pflanzenzellen beobachtet worden sind. Da nun aber wegen der Kleinheit der Bakterien eine direkte Beobachtung des Augenblicks unmöglich war, wo mit steigender Konzentration der Lsg., in welcher die Bakterien sich befinden, Plasmolyse eintritt, d. h. infolge des höheren osmotischen Druckes der Lsg. eine Abgabe von W. seitens des Zellinhaltes erfolgt, so mufste nach einem anderen Indikator gesucht werden, als welcher die Eigenbewegung der Mikroben gewählt wurde. Es wurde die Beobachtung daher in der Weise ausgeführt, dafs die Bakterien in Lsgg. von immer zunehmendem Gehalte gebracht u. diejenigen Konzentrationen aufgesucht wurden, bei denen die Eigenbewegung der Mikroben entweder sehr träge u. mühselig oder aber völlig gehemmt war; das Mittel aus diesen beiden Konzentrationen war der gesuchte Wert, welcher sich in der That bis auf wenige Prozente bestimmen liefs.

Zur Unters. gelangten die Bakterienarten: Bacterium Zopfii, Bacillus cyanogenus, Typhi abdominalis, subtilis, Spirillum rubrum u. eine Darmbakterie, u. zwar in den Lösungen von KCl, KNO_3, KBr, K_2SO_4, NaCl, $NaNO_3$, NaBr, Na_2SO_4, NH_4Cl, NH_4NO_3.

Die Vernichtung der Eigenbewegung kann nun einerseits eine Giftwirkung, andererseits eine rein physikal. (osmotische) sein; von letzterer ist nur zu erwarten, dafs isosmotische Lsgg. (also Lsgg. gleichen Dampfdruckes oder gleichen Gefrierpunktes) diese Wirkung in gleicher Weise, unabhängig von der Natur des gelösten Salzes, aufweisen. Die Annahme einer Giftwirkung erwies sich nur in wenigen Fällen nothwendig, wo nämlich ein Salz schon in viel kleinerer Konzentration die Eigenbewegung aufhob als analog konstituierte; im allgemeinen ergaben sich die erwarteten Beziehungen, indem die kritischen Konzentrationen in der That isosmotische (isotonische) waren. Einzelne Salze wirkten allerdings erst in viel konzentrierteren Lsgg. als ihrem osmotischen Drucke entsprach; hier liegt jedoch die Annahme nahe, dafs für diese Salze der Protoplasmaschlauch der Bakterien permeabel ist. (ZP. 7. 524—43. 5/6.) Nernst.

W. Siebel, *Über das Europhen, ein neues Jodprodukt in bakteriologischer und pharmakologischer Hinsicht.* Das Europhen mufs bei seiner Fähigkeit, leicht Jod abzuspalten, ein gutes Antisepticum sein. Vf. hat nach dieser Richtung hin die Verb. geprüft und auf eine Reihe, besonders pathogener Bakterien einwirken lassen. Staphyloc. pyogenes aureus u. auch der Prodigiosus waren stets erheblich in ihrem Wachstum beeinträchtigt, wenig beeinflufst zeigten sich der Bac. Pneumoniae und Typhi. Spyrillum Finkleri, Cholerae und der Tetragenus wuchsen gar nicht, Milzbrand wuchs sehr spärlich. Der Bac. pyocyaneus wurde gar nicht beeinflufst. Diese Resultate ergaben sich bei Agarkulturen, die mit Europhen bestreut bei 37° im Brutschrank gehalten wurden. Bei gewöhnlicher Temperatur waren die Resultate im grofsen und ganzen dieselben. Nur erschien hier der Typhusbacillus erheblicher in seinem Wachstum eingeschränkt, während der Prodigiosus üppig wuchs. Es zeigt

also das Europhen ähnliche Intensität in antibakterieller Beziehung, wie Jodoform. Da das erstere aber fünfmal leichter, als das letztere ist, so bedarf man auch zur Überpulverung der gleichen Fläche fünfmal weniger von jenem. Europhen im Olivenöl gel. (10%-ige Lsg.) wirkte durch Übergiefsen auf alle Bakterien wachstumshemmend; eine Tötung der Bakterien findet auch hierbei nicht statt. Die Nährgelatine spaltet aus dem Europhen erhebliche Mengen Jod ab; besonders reichlich thut dies der Staphyloc. pyog. aureus, die Verb. hemmt daher das Reduktionsvermögen dieses Bakteriums energisch. Es scheint überhaupt, als ob dadurch die anaerob wachsenden Bakterienarten stärker beeinflufst werden, als wenn sie aerob wachsen. Möglicher Weise sind auf diese Thatsache trotz der Unfähigkeit des Aristols, aerobe Kulturen in irgend einer Weise zu beeinflussen, seine therapeutischen Erfolge zurückzuführen, und dies läfst sich auch auf das Europhen anwenden. — Wie das Jodoform, so besitzt auch schliefslich das Europhen in 5%-iger Lösung mit Süfsmandelöl die Fähigkeit, bei frischen Flächenwunden die Sekretion aufzuheben und Eiterung zu verhindern. Das Europhen besitzt demnach dieselben physiologischen Eigenschaften, wie das Jodoform. (TMon. 1891. Juli. Sep.-Abd. vom Vf. einges.) PROSKAUER.

Unna, *Neue Färbemethode für Tuberkelbacillen.* Die Manipulationen sind folgende: Färbung in wss. Boraxmethylenblaulösung (1 : 1 : 100) während 5 Min.; Abspülen mit W.; Jodierung in einem Schälchen mit 5%-iger KJ-Lösung unter Zusatz eines Jodkrystalles während 5 Minuten, Abspülen in absol. A. bis zur Abgabe einer blauen Wolke, Differenzierung in Kreosol oder im Eg.-A.-Gemisch (1 : 1) bis zur gewünschten Helligkeit, Fixierung der Jodierung in rektif. Terpentinöl und Montierung in Kolophoniumterpentinölbalsam. Die Bacillen erscheinen braun; die Färbung läfst sich für photographische Zwecke gut benutzen. (MD. **12**. 477—82. 1/6. Hamburg.) PROSK.

Alb. Maassen, *Über ein Gefäfs zur Aufbewahrung steriler Flüssigkeiten.* Eine Flasche von der Form der ERLENMEYER'schen Kolben besitzt zwei in seinen Hals eingeschmolzene Röhren, deren kürzere aufserhalb des Kolbens horizontal abgebogen, in der Mitte zu einer kleinen Kugel erweitert ist u. in dem Kolben dicht unter der Ansatzstelle endet. Das andere, ebenfalls eingeschmolzene Rohr, reicht bis auf den Boden der Flasche, ist aufserhalb derselben U-förmig zurückgebogen u. läuft in eine feine Spitze aus. Über der letzteren befindet sich ein weiteres Rohr (2,5—3 cm Durchmesser), welches so lang ist, dafs es über die Spitze noch 3—3,5 cm wie eine Glocke herüberragt. Dieses, sowie die Kugel des ersteren Rohres werden mit Wattebauschen versehen. Durch Einsetzen eines langen Rohres mittels Korkes, Eintauchen dieses in die Fl. u. Saugen am kurzen Rohr wird die Flasche gefüllt. Man setzt den Wattepfropf aus und sterilisiert. Das Abfüllen in steriler Weise ergiebt sich von selbst. (PZtg. **36**. 433. 11/7. Kaiserl. Gesundheitsamt. Berlin.) PROSKAUER.

Fig. 33.

Th. Omelschenko, *Einflufs der Dämpfe von ätherischen Ölen auf Typhus-, Tuberkel- u. Milzbrandbacillen.* Die äther. Ole besitzen beachtenswerte, desinfizierende Eigenschaften, wenn man dafür sorgt, dafs die Luft beständig mit ihren Dämpfen gesättigt ist. Die Wirkung nimmt mit dem Sättigungsgrade der Luft ab. In diesem Falle verlangsamen die Dämpfe die Entwickelung der Bacillen. Am stärksten wirken die Dämpfe von Zimmtöl, dann von Fenchel, Lavendel, Nelken, Thymian, Pfefferminz, Anis, Myrrhe, von Krauseminzöl, von Eukalyptus, Japancampher, Baldrian, Eukalyptol und Terpentinöl. Rektifiziertes Citronen- und Rosenöl besitzen nur sehr

schwache Einw. Eingetrocknete Bacillen sterben hierbei schwerer ab, als im normalen Zustand befindliche; selbst Milzbrandsporen, wenn sie feucht sind, sind den Dämpfen der in Rede stehenden Stoffe gegenüber wenig widerstandsfähig. Das Protoplasma der Bakterien wird durch die letzteren in seiner chemischen Konstitution modifiziert; es verliert allmählich seine Fähigkeit, sich zu färben, u. zwar findet dies bei dem nämlichen Bakterium an verschiedenen Teilen seiner Zelle statt. Als Zeichen des Todes der Bakterien können dienen: der Verlust, sich mit Anilinfarben zu färben, und ihr körniger Zerfall. Um das Wachstum von Milzbrandsporen zu verhindern, genügt es, geringe Mengen von Dämpfen der äther. Öle zu entwickeln. Die Verwendung der letzteren im täglichen Leben hat also eine gewisse Berechtigung. (Wr. 1891. Nr. 7—9; JPCh. [5.] **24.** 77—78. 15/7.) PROSKAUER.

Technische Chemie.

Darstellung *von Nordhäuser Schwefelsäure auf elektrischem Wege.* Man unterwirft H_2SO_4 von 66° B. der Einw. eines Stromes von 0,1 Ampère. Hierbei bildet sich H, O u. fast wasserfreie Schwefelsäure; letztere kondensiert sich in Kondensatoren. Die Elektroden sind von Platin oder Kohle u. in Entfernungen von 2—3 mm durch Asbest- oder Glaswollepfropfen auseinander gehalten. Sobald sich ein Absatz von S an der Kathode bilden sollte, kann man durch Wechseln des Stromes diesem Verluste vorbeugen. (Bull. internat. de l'Ectr. Rev. scient. 1891. 23/5.; JPCh. [5.] **24.** 67. 15/7.) PROSKAUER.

Nicholaus S. Nilsson, *Ätzen der Oberfläche von Glas.* Zum Mattätzen von Glas eignet sich eine Fluorammonium enthaltende Flufssäure am besten, und man stellt sich dieselbe her, indem man zu Flufssäure Ammoncarbonat in etwa gleicher Menge fügt u. durch Eintauchen von Glas prüft, ob genügend oder zuviel Ammoncarbonat zugesetzt ist. Wenn das Glas zu stark u. unregelmäfsig geätzt ist, so fehlt Ammoncarbonat, ist es nur teilweise angegriffen u. stellenweise durchsichtig, so fehlt Säure. (SAm.; ChN. **64.** 39—40.) BODLÄNDER.

H. Hecht, *Die Thone von Briesen, Johnsdorf, Korbel-Lhotta, Grofs-Oppatowitz und Pamietitz.* (Forts. zu **91.** II. 314). Es wurden ferner ein Kohlensandstein und ein Thon, die das Liegende u. ein Thonschiefer, der das Hangende des Braunkohlenlagers von Johnsdorf bei Briesen bildet, untersucht.

	Sandstein	Thonschiefer	Thon
SiO_2	73,42	47,40	47,06
Al_2O_3	19,60	37,06	37,11
Fe_2O_3	0,55	1,12	0,93
CaO	—	0,40	0,18
MgO	Spuren	0,28	0,22
K_2O	0,21	0,87	0,11
Glühverlust	6,66	13,40	14,48
Thonsubstanz	—	99,42	99,15
Quarz	—	0,34	0,83
Feldspat	—	0,24	0,02
Feuerfestigkeit nach SEGER	33—34	35	>35.

(Th. **15.** 503.) BODLÄNDER.

H. Hecht, *Die Thone von Briesen, Johnsdorf, Korbel-Lhotta, Grofs-Oppatowitz und Pamietitz.* Unter 1 und 2 sind die Analysen zweier Thone von Korbel-Shotta,

unter 3 die des Thones von Groſs-Oppatowitz und unter 4 die des Thones von Pamietitz mitgeteilt:

	1	2	3	4
SiO_2	47,58	46,82	47,60	50,86
TiO_2	—	—	0,59	—
Al_2O_3	37,36	37,54	35,84	33,25
Fe_2O_3	0,76	1,17	1,67	0,72
CaO	0,44	0,57	0,10	0,21
MgO	0,40	0,21	0,39	0,72
K_2O	0,21	0,50	1,14	1,86
Glühverlust	13,62	13,79	13,06	12,44
Thonsubstanz	99,58	99,33	92,82	87,38
Quarz	0,29	—	0,68	11,88
Feldspat	0,13	0,67	6,50	0,74
Feuerfestigkeit nach SEGER	>35	33—34	33	33

(Th. **15**. 523—24.) BODLÄNDER.

Über die Anwendung *des schwefligs. Kalkes u. der Fluſssäure.* In der Versammlung des märk. Brennerei-Verwaltervereines fand über die Verwendung beider Verbb. eine Diskussion statt, aus welcher hervorging, daſs der schwefligs. Kalk sich überall da, wo es sich um Verarbeitung von schlechtem Material handelt oder wo sonstige Miſsstände einen regelmäſsigen Betrieb erschweren, als wichtiges Hilfsmittel zu begrüſsen sei, daſs aber über seine allgemeine Verwendbarkeit, also auch bei normalem Betriebe, endgiltige Ergebnisse nicht vorliegen, wenn auch in einzelnen Fällen selbst bei vollkommen gutem Betriebe mit demselben Erfolge erzielt waren. Über die Anwendbarkeit der Fluſssäure liegen noch wenig zuverlässiges Materal u. zu geringe Erfahrungen vor; es läſst sich also darüber noch kein definitives Urteil abgeben. (ZSp. **14**. 201. 8/7. [22/6.*] Berlin.) PROSKAUER.

Louis Hugounenq, *Über ein neues Extraktionsverfahren des Farbstoffes von Naturweinen.* Vf. benutzt hierzu das von Roos vorgeschlagene Reagens, welches aus einer Mischung von Ammoniumtartrat mit Bleiacetat besteht. Hiermit versetzt man den mit NH_3 neutralisierten Wein, solange noch ein Nd. entsteht, und verteilt letzteren in einer kleinen Menge 80%-igen A., versetzt tropfenweise mit verd. H_2SO_4 (15%-iger), filtriert, fügt zum Filtrat ein gleiches Vol. W. hinzu, wodurch der Farbstoff herausfällt, sammelt, wäscht den Nd. u. trocknet ihn bei niedriger Temperatur. Um ihn zu reinigen, wird er in A. aufgenommen und über H_2SO_4 im Vakuum eingetrocknet. — Das gleiche Verfahren läſst sich auch zur Herstellung des Farbstoffes aus den Trestern und Bodensätzen verwenden, ebenso zur Isolierung der Farbstoffe aus den Vegetabilien, welche zur Färbung der Weine dienen. Wie man letztere mit Hilfe der beschriebenen Methode von dem natürlichen Farbstoff des Weines diagnostiziert, darüber verspricht Vf. noch zu berichten. (JPCh. [5.] **24**. 51—53. 15/7.) PROSKAUER.

H. Gutknecht, *Über Beschaffenheit von Katechin.* Ein brauchbares Katechin erhält man leicht auf folgende Weise. Käuflicher, harzartiger Gambirkatechu wird mittels nassen Messern oder Beilen in handgroſse Stücke zerschnitten u. diese dann in k. W. aufgeweicht u. durchgeknetet. Nach Lsg. der Katechugerbsäure erhält man eine dickliche, gelbbraune Brühe, die man durch Wolltücher filtriert u. mit k. W. nachwäscht. Den Rückstand, unreines Katechin, l. man in kleinen Portionen in k. W., filtriert durch Wolltücher u. kühlt rasch ab. Katechin krystallisiert in gelblichweiſsen Nadeln aus. Weiſses Katechin erhält man, wenn man die h., wss. Lsg. tropfenweise bis zur Entfärbung mit Bleiessig versetzt. Direktes Lösen von Katechu

in h. W. ergiebt weniger Ausbeute; obiges Verfahren 20% Katechin. — Die Katechugerbsäurelsg. liefert in der Baumwollfärberei reinere Töne als Katechu; Katechin färbt Baumwolle höchstens schwach grünlich, giebt aber mit H_3BO_3 bei 100° ein rein färbendes Prod. (ChZ. **15**. 959.) Hefelmann.

H. Gutknecht, *Blauholzpräparat, sog. „Indigoersatz“*. 100 kg reines Blauholzextrakt von 25° Bé. (D. 1,210) u. 25 kg rohes Glycerin werden gut gemischt u. auf dem Wasserbade auf 80° erwärmt. Dann läßt man unter Umrühren u. allmählicher Steigerung der Temperatur bis auf 100° nachstehende Oxydationsmischung tropfenweise einfließen: 15 g Chromalaun u. 8 kg $K_2Cr_2O_7$ l. man in 50 l h. W. u. setzt zu der abgekühlten Lsg. 12,6 kg HCl von 20° Bé. Nach dem Mischen der Masse läßt man noch $^1/_4$—$^1/_2$ Stde. stehen und giebt die klare Fl. nach dem Erkalten ab. — Dieses Blauholzpräparat, in W. von 20° gel., färbt Baumwolle ohne weiteres beim Erwärmen auf 40° innerhalb $^1/_2$ Stde. — Statt Glycerin kann auch Glykose verwendet werden. Durch Verd. des Präparates, Zusatz von Glykose u. Neutralisieren mit 0,5% Na_2CO_3 erhält man aus 100 g ca. $1^1/_2$ l gute Tinte. — Durch Vermischen mit ca. 12% $NaHSO_3$ von 40° Bé., Durchrühren u. 8-tägig. Stehenlassen erhält man eine schwarze Druckfarbe auf Baumwolle. (ChZ. **15**. 979.) Hefelmann.

Georg Kassner, *Über die Herstellung und Verwendung von Sauerstoff für Beleuchtungszwecke*. Der Einführung u. Benutzung von O im Beleuchtungswesen zur Verstärkung der Leuchtgasflamme, eventuell unter Anwendung von Zirkonerdeglühkörpern steht nach Ansicht Vfs. jetzt nichts mehr im Wege, da sein Orthoplumbatverfahren in der neueren Gestalt (**91**. I. 130) O nur wenig teurer herzustellen gestattet als das Leuchtgas selbst. Nach W. Kochs wird die gewöhnliche Gasflamme durch Zufuhr des gleichen Volums O und Anwendung des v. Auer'schen Zirkonkörpers in ihrer Lichtwirkung 40-mal verstärkt, während der vollkommenste Regenerativbrenner von Siemens, der Argandbrenner etc. immer noch 8—10-mal, bei gleichem Gaskonsum, durch das Zirkonlicht übertroffen werden. — Die praktische Durchführung des vielversprechenden Projektes könnte wie folgt geschehen. Vier mit feuerfestem Material ausgekleidete u. mit Blechmantel versehene Räume I, II, III, IV werden derart mit porösen Ziegeln von Ca_2PbO_4 angefüllt, daſs letzterer ein Gitterwerk bildet. I, II, III, u. IV stehen sowohl mit der Zentralgasfeuerung, als auch durch besondere Rohre mit einem Dampfkessel, mit einer Esse, mit der Luft, dem Gasometer u. unter einander in Verb. Zur Darst. von Ca_2PbO_4 in I läſst man zur Füllung I Heizgase, mit Luft vermischt, welch' letztere durch den noch glühenden Behälter IV gesaugt u. dadurch stark erwärmt wird, hinzutreten. IV wird dadurch selbst abgekühlt u. zur Imprägnierung mit Ofengasen vorbereitet, die zur selben Zeit bereits durch III u. II hindurchgeleitet werden, nachdem man zunächst eine geringe Menge W. in Dampf- oder Staubform eingeblasen hatte. — II, dessen Inhalt wesentlich aus $CaCO_3$ u. PbO_2 besteht, dient zunächst zur Entwickelung von O, darauf III, IV u. endlich I. O wird mit überhitztem Wasserdampf ausgetrieben; letzterer wird leicht auf 500° gebracht, d. h. auf die zur Austreibung des O erforderliche Temperatur. — Will man O nur mit Hilfe von reiner CO_2 darst., so genügt bereits eine im Feuer liegende und auf 800° zu erhitzende Retorte, welche mit der Luft, mit einem Dampfkessel, einem O-Gasometer und einem CO_2-Gasometer verb. wird. — Nachdem das Ca_2PbO_4 hergestellt worden ist, stellt man das Ofenheizgas ab u. läſst die Retorte etwas abkühlen, verbindet die Retorte einerseits mit dem CO_2- und das Ende derselben andererseits mit dem O-Gasometer und treibt dadurch O ab. Die Regenerierung des Ca_2PbO_4 erfolgt wie früher (l. c.) beschrieben. (Gas. **34**. 351—53. Breslau.) Hefelmann.

R. Hugel, *Auer'sches Gasglühlicht*. Bei der vom Vf. konstruierten Lampe verwendet man anstatt des Leuchtgases mit leichteren KW-stoffen gesättigte Luft, welche

dann unter Druck nach dem Brenner gelangt und dort den Glühkörper zu lebhafter Weifsglut bringt. Durch die Zuführung der Druckluft erhöht sich die Leuchtkraft der Flamme nicht allein bis auf 60—80 Kerzen, sondern die Flamme wird zugleich viel weifser, also aktinisch wirksamer. Aufser der Intensität besitzt das neue Licht auch den Vorzug grofser Billigkeit u. Tragbarkeit. Da eine Flamme von 80—100 Kerzen in der Stunde nur für 3,5 Pf. Benzin verbraucht, so würden sich insgesamt die Kosten pro Brennstunde auf 5—7 Pf. stellen. Als Hilfsapparat dient ein leicht transportabler, luftgefüllter Kautschuksack. — Für die photographische Verwendung des Lichtes ist es von Wert, dafs durch Zusatz gewisser Körper zur Glühmasse ein beliebig weifses, gelbes, dunkelorangerotes oder grünes Licht hergestellt werden kann, mit Hilfe deren man nach dünnen Negativen weit bessere Vergröfserungen, als bisher, fertigen kann, indem man eine an rein chemischen Strahlen ärmere Lichtquelle wählt. Auch für photometrische Zwecke dürfte sich die Lampe empfehlen. (D. **280**. 168.) HEFELMANN.

A. u. P. Buisine, *Verfälschungen und Prüfung des Bienenwachses.* Die Substanzen, mit denen das Wachs verfälscht wird, sind sehr verschiedener Art. Man wendet hoch schm. Paraffine, Mineralwachse (Ozokerit u. a.), vegetabilische Wachse (Carnaubawachs, japanisches u. chinesisches Wachs) an. Hier u. da setzt man auch Stearinsäure, Talg, fette Säuren aus Wollfett, Harz u. manchmal auch mineralische oder organische Pulver zu. Die meisten dieser Stoffe verändern mehr oder weniger die äufseren Eigenschaften des Wachses. Japanisches Wachs und Stearinsäure vermindern die Zähigkeit des Wachses und machen es brüchig, Talg macht es weicher u. fettiger, Carnaubawachs macht es dagegen härter u. erhöht den F. sehr beträchtlich. Die besten Methoden zur Analyse des Wachses sind von BECKER, HEHNER u. HÜBL vorgeschlagen und beruhen auf der Bestimmung der darin enthaltenen freien u. gebundenen Säuren. Das Bienenwachs enthält, ausgedrückt in Milligrammen KHO pro 1 g zwischen 19—21 freie Säuren u. 71—76 gebundene Säuren. Ist dies einmal festgestellt, so läfst sich aus den analytischen Daten nicht allein feststellen, ob Verfälschung stattgefunden, sondern auch ungefähr, welcher Art die Verfälschung ist. Liegen z. B. die Zahlen für die freien u. gebundenen Säuren unter 19, bez. 71, so ist das Verfälschungsmittel neutral (Paraffin etc.). Liegt dagegen die Zahl für die freien Säuren weit über 19, so ist Stearinsäure zugesetzt, liegt sie unter 19, so besteht der Zusatz aus Talg, welcher gleichzeitig die Zahl für die gebundenen Säuren erhöht. In vielen Fällen lassen diese einfachen Bestimmungen dagegen in Stich, u. Vff. schlagen daher die von ihnen bereits früher (**90**. II. 220. 934) angewandten Methoden (Bestimmung der Jodzahl u. der in dem Wachse enthaltenen KW-stoffe u. Alkohole) zur Anwendung vor. Um hiermit zu bestimmten Resultaten zu gelangen, ist es allerdings nötig, die Verfälschungsmittel selbst erst diesen Methoden zu unterwerfen, um zu sehen, inwieweit sich dieselben von dem Wachs in dieser Beziehung entfernen, und in welcher Weise sie somit die mit diesem erhaltenen Resultate modifizieren können. Vff. haben nun diese Bestimmungen mit den verschiedenen Verfälschungsmitteln des Wachses ausgeführt und halten folgende Bestimmungen, deren Ausführung, soweit neu, in den früheren Abhandlungen beschrieben ist, für notwendig: 1. Bestimmung der freien Säuren. 2. Der Gesamtsäure. 3. Der nicht gesättigten Säuren (Jodzahl). 4. Bestimmung des durch Einwirkung von Kali entwickelten Wasserstoffes (Alkohole) und 5. Bestimmung der KW-stoffe. (BPar. [3.] **5**. 654—60.) SACHSSE.

Richard Kissling, *Über die Acidität verschiedener Fett- u. Schmierstoffe.* Vf. giebt die Resultate von 52 Titrationen der freien Säuren in rein mineralischen Schmiermaterialien, Gemischen aus Mineralölen und fetten Ölen, pflanzlichen und tierischen Fetten, als Prozente H_2SO_4 berechnet, an. — Die Bestimmung wurde in der

Weise vorgenommen, daſs bei Mineralölen je 10 g, bei Fettstoffen je 5 g in 50 ccm Ä. gel. und mit einer verd. alkoh. NaOH-Lsg., welche in 1 l eine 5 g H_2SO_4 entsprechende NaOH-Menge enthielt, titriert wurden. — Auf H_2SO_4 berechnet, ergab sich der Gehalt an organischen Säuren für reine (raffinierte) Mineralöle zu 0,007 bis 0,015‰, für Mineralöle, gemischt mit Fettstoffen zu 0,035—0,315‰, für pflanzliche Fette zu 0,178—1,500‰ und für tierische Fette endlich zu 0,150—5,780‰. — Da raffinierte Mineralöle eine äuſserst geringe Acidität, pflanzliche und tierische Fette dagegen ausnahmslos eine relativ hohe Acidität besitzen, so glaubt sich Vf. zu dem Schlusse berechtigt, man könne durch eine einfache Säuretitration die Frage entscheiden, ob ein reines oder ein mit Fettstoffen versetztes Mineralöl vorliege. Vorausgesetzt ist, daſs die Mineralöle, wie es heutzutage meist der Fall ist, sorgfältig raffiniert sind. (ChZ. **15**. 789.) Hefelmann.

Aitken, *Konservierung von Holz durch Naphtalin.* Die mit schweren Teerölen imprägnierten Hölzer erweisen sich als besser konserviert als die nach jedem anderen Verfahren behandelten, sind dagegen feuergefährlicher als die mit Metallsalzen imprägnierten Hölzer, ferner von schlechtem Aussehen u. lassen sich schwer bearbeiten. Diese Miſsstände werden zum Teil vermieden, wenn man das schwere Teeröl durch Naphtalin ersetzt. Man schm. Naphtalin, F. 79°, in einem Behälter mittels Dampfschlange, erhält es einige Zeit bei 80—90° u. läſst das eingebrachte Holz sich damit vollsaugen. Es ist hierbei nicht nötig, die Luft aus den Poren des Holzes durch Auspumpen zu entfernen, noch auch das Holz erst zu trocknen, da Luft u. W. durch das schm. Naphtalin vollständig verdrängt werden. — Das Verfahren wird seit 1882 mit gutem Erfolge zur Konservierung von Holz für Eisenbahnwaggons, für Bahnschwellen, Verschalungen, Zäune etc. praktisch angewendet. (Bad. Gewerbe-Ztg.; PNO. **46**. 143—44.) Hefelmann.

J. Wunder, *Zur animalischen Leimung des Papieres.* Studien über das Wasserdichtmachen des Papieres lehrten Vf., daſs tierischer Leim, obwohl er das Benetzen nicht hindert, dem Eindringen von W. unter gewissen Umständen Widerstand leistet und die Festigkeit desselben erhöht. Weitere Anhaltspunkte zur Beurteilung animalischer Leimung ergaben Verss., Papierstoff teilweise aus tierischer Faser, leimgebenden Substanzen, zu bereiten. Weicht man tierische Häute u. Sehnen längere Zeit mit 10% NaOH ein, so quellen diese auf und lassen sich durch Stampfen in Fasern zerkleinern, die an und für sich ein Papierzeug nicht abgeben, jedoch mit Alaunüberschuſs behandelt, als Zusatz zu Papierzeug eine Papiermischung von groſser Festigkeit erzeugen. Der geeignetste Alaunzusatz hat nachstehender Gleichung zu folgen:

$$Al_2(SO_4)_3 + 2NaOH = Na_2SO_4 + Al_2(OH)_2(SO_4)_2.$$

Versetzt man Leimlösung mit neutralisiertem $Al_2(SO_4)_3$, so wird diese sofort zäher, fadenziehend, und nach 1 Tag ist entweder ein käsiger Nd. oder eine Gallerte entstanden, von der sich eine wasserklare Lsg. trennt. Ebenso wirkt Al-Acetat oder Zusatz von Na-Acetat, Na-Sulfit, Na-Thiosulfat oder Na-Chromat zu $Al_2(SO_4)_3$. — Nach dem beschriebenen Prinzip kann man fertiges Papier leimen u. fester machen. Man zieht das Papier entweder erst durch die Leimlsg., dann durch $Al_2(SO_4)_3$-Lsg. mit dem betr. Salze, oder man versetzt die Leimlsg. mit $Al_2(SO_4)_3$, läſst das Papier durch diese Lsg. laufen u. dann durch die Salzlsg. Endlich kann man die Leimlsg. teilen in 2 Tle., den einen Teil mit $Al_2(SO_4)_3$, den anderen mit dem Salze versetzen u. dann durch die andere laufen lassen. Zweckmäſsig trocknet man das Papier nach der ersten Passage und beläſst es 12 Stdn. im zweiten Bade. So bereitete Papiere können 14 Tage im W. liegen, bis sie untersinken u. durch Eindringen des Wassers transparent werden. Diese Leimung ist eine Art Weiſsgerbung der Leimsubstanz u. eignet sich z. B. auch zum Wasserdichtmachen textiler Stoffe. — Über die Leimung

des Papierstoffes im Holländer, nach obigem Verfahren, liegen Erfahrungen des Großbetriebes noch nicht vor. Im kleinen verfuhr Vf. wie folgt: von ungeleimtem Papierstoffe wurde $^1/_{10}$ abgemessen, mit $^1/_{10}$ Gew. der trockenen Papierfaser im ganzen Papierstoffe an Leim, dann mit gleichviel Alaun und der äquivalenten Menge Na-Acetat versetzt, 12 Stdn. stehen gelassen u. darauf der übrige Papierstoff zugegeben, innig verrührt und Papierproben geschöpft. Die Zugabe von Salzen schwächerer Säuren verhütet auch die Schwächung der Papierfaser durch $Al_2(SO_4)_3$, wie Vf. an einem Beispiele erläutert. (ChZ. **15**. 702—3.) HEFELMANN.

Die Fabrikation des Birkenöles. Die Fabrikation wird hauptsächlich in Connecticut betrieben. Das entlaubte Birkenreisig wird im Winter gesammelt, durch Maschinen zerkleinert u. mit W. 6 Stdn. gekocht. Das Öl geht mit den Wasserdämpfen über. Um es zu reinigen, wird es auf wollene Decken gegossen, die auf Reisig liegen, und nochmals mit Wasserdämpfen destilliert, wobei die Kupfer- u. Eisenverbb., die dem rohen Birkenöl eine dunkle Farbe erteilen, von der Wolldecke zurückgehalten werden. Das Birkenöl dient zum großen Teil zur Nachahmung von Juchten. (PTr. [3.] **22**. Nr. 1097. 4—5.) BODLÄNDER.

Richard Kissling, *Einige Versuche über die Gewichtsveränderungen, welche die fetten Öle beim Stehen an der Luft erleiden.* Die Verss. bezweckten, die Frage zu beantworten, ob die O-Aufnahme der trocknenden Öle an die Lebensthätigkeit von Mikroorganismen gebunden sei, nachdem O. KIRCHNER im Mohnöl mehrere Mikroorganismen entdeckt hatte. Es stellte sich heraus, daſs die O-Absorption der trocknenden Öle als ein rein chemischer Vorgang aufgefaſst werden muſs, bei welchem die Mitwirkung von Bakterien oder organisierten Fermenten nicht von nöten. — Im Anschlusse an diese Verss. über die Einw. sterilisierter Luft auf sterilisiertes Leinöl stellte Vf. quantitative Ermittelung über das Verhalten verschiedener fetter Öle bei längerem Stehen an der Luft u. bei diffusem Licht an:

Name des Öles	Prozent. Gewichtszunahme in 10 Tagen	Prozent. Gewichtszunahme pro Tag
Olivenöl	± 0	—
Rohes Rüböl	+ 0,050	—
Raffiniertes Rüböl	± 0	—
Raffiniertes Rinderklauenöl	+ 0,065	—
Rohes Leinöl	+ 1,130	+ 0,190—0,240
Gekochtes Leinöl	+ 3,400	+ 0,39 —0,44
Baumwollsaatöl	+ 0,545	+ 0,100
Trioleïn	± 0	—
Raffiniertes Harzöl	— 0,825	—

Bei Lichtabschluſs ist die Oxydation von Leinöl geringer als bei Ggw. direkten Sonnenlichtes. Die Gewichtszunahme ist bei den Ölen in den ersten Tagen nicht proportional, besitzt vielmehr ansteigende Richtung, weil vermutlich die gleichzeitig anfängliche Gewichtsabnahme noch andauert. Bei höheren Wärmegraden findet bei den trocknenden Ölen anscheinend neben der Harzbildung eine weit reichlichere Abspaltung flüchtiger Prodd. statt, als z. B. bei Rüböl. Gar keine Harzbildung zeigte sich nur bei dem rohen Rinderklauenöl u. dem rohen amerikanischen Schmalzöl; im raffinierten Zustande dagegen trat bei beiden letzteren Ölen merkliche Harzbildung ein. Bei Leinöl u. Baumwollsaatöl ist entsprechend dem Verhältnis der Ölsäure zur Linolsäure (nach HAZARA) die Harzbildung sehr stark, beim Olivenöl nur gering. — Schlieſslich unters. Vf. noch das Verhalten von rohem Leinöl, das abwechselnd der Einw. höherer Wärmegrade u. dem oxydierenden Einfluſs der Luft bei gewöhnlicher Temperatur ausgesetzt wurde. Zuerst fand Oxydation unter Bildung geringer Mengen

relativ leicht flüchtiger Prodd. statt; bei gewöhnlicher Temperatur u. bei länger andauerndem Erhitzen trat Gewichtsvermehrung, bei kürzerer Erhitzung des partiell oxydierten Öles Gewichtsverminderung (Anhydridbildung?) ein. (ZAng. 1891. 395—98.)
HEFELMANN.

S. Rideal und **A. P. Trotter**, *Gerben mit Hilfe der Elektrizität.* Die Vff. haben eingehende Versuche mit dem von GROTH vorgeschlagenen Gerbprozeſs gemacht, nach welchem die Häute in der Gerbfl. bewegt werden, während gleichzeitig ein galvanischer Strom durch die Fl. hindurchgeht. Die Verss. wurden in gröſserem Maſsstabe angestellt; die Beschleunigung, die der Gerbprozeſs durch das Verfahren erhält, wurde durch Bestimmung des nach bestimmten Zeitabschnitten in der Fl. verbleibenden Tannins mittels Oxydation durch Permanganat ermittelt. In einem Falle wurde gleichzeitig die Abnahme des Stickstoffgehaltes in der in Leder übergehenden Haut, deren Aufangsgewicht im feuchten Zustand 1673 Pfund betrug, festgestellt, u. es wurden dabei folgende Zahlen erhalten:

Datum	% N	Gewicht des absorb. Tannins in Pfunden
26. Februar	16,5	—
28. „	14,43	103,3
2. März	12,44	258,4
4. „	10,56	400,3
9. „	8,95	656,4
12. „	—	760,0
20. „	7,50	775,2

Aus den Zahlen ergiebt sich, daſs die Abnahme an N und die Zunahme an O, die früher beobachtet und auf Abgabe von NH_3 u. Oxydation zurückgeführt wurde, von einer Verb. des Gelatins mit dem Tannin herrührt, u. daſs sich 40—60% Hautsubstanz mit 60—40% „Tannin“ zu Leder verbinden.

Die beschleunigende Wirkung der gleichzeitigen Einwirkung von Bewegung und Elektrizität auf den Gerbprozeſs war in allen Versuchen eine sehr groſse; im Mittel ergab sich eine Aufnahme von Gerbstoff in der Stunde bei dem gewöhnlichen Gerbprozeſs von 0,133, bei bloſser Bewegung von 0,503 u. bei Bewegung mit Elektrizität von 2,08 Teilen auf 10000 Tle. Gerbflüssigkeit. Hervorzuheben ist noch, daſs nachdem die Häute am Tage der Einw. des Stromes u. der Bewegung ausgesetzt waren, sie in der Nacht, wo sie in Ruhe u. ohne elektrische Einw. in der Fl. blieben, weit mehr Gerbstoff aufnahmen, als die Häute in dem Parallelversuch, in welchem keinerlei mechanische oder elektrische Einwirk. stattgefunden hatte.

Die Vff. glauben, namentlich wegen der zuletzt angeführten Erscheinung, daſs die beschleunigende Wirkung des galvanischen Stromes auf der Erweiterung der Poren der Häute beruht, vermöge welcher Erweiterung der Gerbstoff besser in das Innere eindringen könne. Als Analoga ziehen sie die Verss. von EHRMANN heran über die Aufnahme von Methylenblau aus einer elektrolysierten Lsg. durch die Hand, welche in dem Gefäſs, in dem sich die Anode befand, weit stärker gefärbt wurde als in der Nähe der Kathode. Auch auf die stärker lösende Einw. einer elektrolysierten Lsg. von LiCl auf Gichtknoten in den Fingern, die LAWRENCE u. HARRIES beobachteten, wird hingewiesen. — Um die Wirkung des galvanischen Stromes durch Elektrolyse oder durch Wanderungen der Ionen zu erklären, sei der Strom zu schwach gewesen. Eher sei es möglich, daſs die beschleunigende Wirkung des elektrischen Stromes auf manche Kondensationen, wie sie von MERITENS zwischen Aminen und Aldehyden beobachtet wurde, auch bei dem beschriebenen Gerbprozeſs eine Rolle spielen. (JSI. **10.** 425—32. London Section [20/4.*].) BODLÄNDER.

A. Grittner, *Zerstörung imprägnierter Schwellen durch Eisen.* Vier Jahre lang

im Gebrauche befindliche, imprägnierte Buchenschwellen zeigten von den Nagelstellen ausgehend Zerstörung, in der Längsrichtung der Faser gröfser, als in der Querrichtung der Faser. Dieselbe Beobachtung wurde auf der Braunschweiger Bahn 1851 gemacht. CH. HEINZERLING führt die Erscheinung, dafs die faulen Stellen gerade von den Nägeln ausgehen, nicht auf eine chemische Rk., sondern auf eine Zers. durch Saprophyten zurück. — Vf. versetzte zur Erklärung dieser Erscheinung die in praxi gebräuchliche $ZnCl_2$-Lsg. (D. 1,1013) mit blank geputzten Drahtstiften. Es zeigte sich, dafs $ZnCl_2$-Lsg. bei Ggw. von Fe in HCl und ZnO dissociiert, die frei werdende HCl das Fe angriff unter Bildung von $FeCl_2$ u. H; $FeCl_2$ setzt sich bei Ggw. von O in Fe_2O_3 u. $FeCl_3$ um, welch' letzteres in Lsg. bleibt:

$$2ZnCl_2 + 2H_2O + Fe_2 = 2ZnO + Fe_2Cl_4 + 2H_2;\ 3Fe_2Cl_4 + 3O = Fe_2O_3 + Fe_4Cl_6.$$

Konz. $ZnCl_2$-Lsg. (D. 1,313) zers. Drahtstifte nicht. In den zers. Buchenschwellen fand Vf. 0,232—0,224—0,208% Fe_2O_3. — Das Faulen imprägnierter Schwellen an den Nagelungsstellen ist mithin nicht auf Saprophyten zurückzuführen, sondern auf die bei der chem. Rk. zwischen $ZnCl_2$ u. Fe frei werdende HCl u. entsprechen dem Faulen der durch $FeSO_4$ imprägnierten Schwellen: $FeSO_4$ wird in bas. Ferrisulfat verwandelt, das durch die Holzfaser in Fe_2SO_3 u. freie H_2SO_4 zerlegt wird, welche letztere Holz ebenso angreift, als die aus $ZnCl_2$ entstandene HCl. — Man vermeidet eine derartige Zers. der Schwellen, wenn man die Dexelfläche stark mit Teer bestreicht und statt der jetzt üblichen Eisennägel verzinkte anwendet. (ZAng. 1891. 414—16. Budapest. Lab. d. k. ung. St.-E.-B.) HEFELMANN.

Die Goldproduktion *der Erde* geht zurück, da die Alluvialfunde allmählich erschöpft u. durch den gesteigerten Abbau von Ganggold nicht ersetzt werden können; auf der ganzen Erde betrug 1884 nach SOETBEER die Goldgewinnung 146 151 kg, gegen 185 847 kg im Jahre 1878 u. mehr als 200 000 kg in früheren Jahren. (BHZ. **50**. 64—65. [13/2.].) SAUER.

Patente.

Georg Kassner, Breslau. *Darstellung von Sauerstoff.* Zur Darst. von Sauerstoff wird entweder eine Mischung von Bariumsuperoxyd u. Ferricyankalium, resp. Ferricyannatrium, Ferricyanammonium, Ferricyancalcium mit W. übergossen oder Bariumsuperoxyd mit den Lösungen der erwähnten Ferricyansalze in W. zusammengebracht. Als Nebenprod. entsteht Ferrocyanbarium, welches wieder in ein Ferricyansalz zurückverwandelt wird. (Vergl. **90**. II. 539 u. **91**. I. 779.) (Pbl. **12**. 486. DRP. 56 95. 22/4. 90.)

Wilhelm Wenzel, Wien, u. **Paul Sievert**, Deuben. *Herstellung eines feuerfesten Beleges auf Glasplatten.* Zur Herstellung des säurefesten Belages werden Glasplatten im heifsen Zustande mit der Unterseite auf eine Schicht grobkörniger, kieselsaurer Thonerde geprefst, so dafs sich die Körner in dem weichen Glase festsetzen u. nach dem Erkalten einen unlöslichen rauhen Überzug auf der Glasplatte bilden. Mit dieser gerauhten Seite werden die Glasplatten sodann nach Anstrich mit einer dünnflüssigen Mischung aus Thonerdesilikat u. Wasserglas auf eine breiartige Zwischenlagsmasse aus denselben Stoffen unter Zusatz von hydraulischem Kalk aufgedrückt. (Pbl. **12**. 486. DRP. 56 973. 14/6. 90.)

Frederick Noel Mackay, Freschfield. *Gewinnung von Teer und Ammoniak aus Hohofengasen.* Zur Gewinnung von Teer u. Ammoniak werden die Hohofengase in skrupperartig eingerichteten Absorptionsapparaten nach einander mit W. u. dann mit Ölen in möglichst innige Berührung gebracht, nachdem sie zuvor an diesen Apparaten, dem inneren Gasstrome entgegen, aufsen vorbeigeführt u. hierdurch gekühlt wurden. Zu diesem Ende sind sämtliche Wasch- u. Trockentürme mit Mänteln ver-

sehen, durch welche die Hohofengase hindurchgeleitet werden, ehe sie in den ersten Skrubber eintreten. (Pbl. **12.** 486. DRP. 56 796. 13/6. 90.)

Alex Elliot Haswell u. **Arthur George Haswell**, Wien. *Herstellung einer schwarzen, rostschützenden Patina auf Metallen.* Um eine aus Molybdänsesquioxyd gebildete, rostschützende, festhaftende Patina auf Metallen herzustellen, wird der zu patinierende Gegenstand als negative Elektrode in eine Lsg. von molybdänsaurem Ammon u. salpetersaurem Ammon eingehängt. (Pbl. **12.** 473. DRP. 56 720. 8/12. 89.)

Eduard Schmahl, Berlin. *Farbenbindemittel.* Das Bindemittel, welches anstatt Leim Farben zugesetzt werden soll, besteht aus gekochtem Leinöl, Borax, Dextrin, Leim u. Roggen- oder Weizenmehl. (Pbl. **12.** 462. DRP. 56 689. 13/7. 90.)

Hugo Köhler, Gößnitz, Sachs.-A. *Einführung von Säureradikalen in den Kern aromatischer Amine.* Acetanilid wird mit Eisessig u. Kondensationsmitteln (sirupöse Phosphorsäure) 45 Stdn. lang auf dem Sandbade erhitzt, die Schmelze mit verdünnter Salzsäure aufgekocht, u. die entstandenen Basen werden mit Alkali gefällt. Bei dieser Reaktion tritt zunächst eine Acetylgruppe in den Kern des Acetanilids ein, während die in der Amidogruppe befindliche bei der späteren Behandlung austritt, so daſs Amidoacetophenon gebildet wird. Statt des Acetanilids können auch andere Säurederivate, z. B. Benzanilid, zur Darst. derselben Körper verwendet werden; ebenso kann das Anilid durch die Säurederivate anderer aromatischer Amine ersetzt werden. (Pbl. **12.** 462. DRP. 56 971. 14/12. 89.)

Dahl u. Co., Barmen. *Darstellung von Azofarbstoffen aus Thio-p-toluidinsulfosäuren.* Tetrazodiphenyl-, resp. -tolyl wird in üblicher Weise entweder mit 2 Mol. der aus Dehydrothiotoluidin oder aus der Primulinbase durch Sulfurieren erhaltenen Sulfosäure oder mit 1 Mol. dieser u. 1 Mol. Naphtionsäure, resp. Salicylsäure gekuppelt. Die Farbstoffe färben ungebeizte Baumwolle in alkalischem, mit Kochsalz versetztem Bade an, u. zwar färben dieselben, mit Ausnahme des orangeroten Naphtionsäurefarbstoffes, die Faser gelb. (Pbl. **12.** 462. DRP. 57 095. 10/1. 89.)

Dahl u. Co., Barmen. *Darstellung einer Dioxynaphtalinmonosulfosäure aus α-Naphtylamindisulfosäure.* Die Säure wird erhalten durch Verschmelzen des Natronsalzes der α-Naphtylamindisulfosäure II des Patentes Nr. 41 957 mit Ätznatron. Gemäſs ihrer Entstehung aus einem α-Naphtylaminderivate muſs sie eine OH-Gruppe in der α-Stellung enthalten. Sie krystallisiert aus salzhaltigem W. in schmalen Blättchen, die in k. W. ziemlich schwer löslich sind. (Pbl. **12.** 462. DRP. 57 114. 28/12. 89.)

Bertsch u. Harmsen, Hamburg. *Entzinnen von Weiſsblechabfällen durch Erhitzen derselben mit geschmolzenem Kali- oder Natronsalpeter.* Die Weiſsblechabfälle werden mit geschmolzenem Kali- oder Natronsalpeter erhitzt, wobei das Zinn zu Zinnoxydul u. Zinnoxyd oxydiert wird, während die Nitrate in die Nitrite übergehen. (Pbl. **12.** 468. DRP. 56 713. 27/9. 90.)

Maurice Jacques Bery, Paris. *Kontinuierliche Darstellung von Aluminium auf elektrischem Wege unter Benutzung einer mit Alkalinitraten oder Alkalisulfiden versetzten Mischung einer thonerdehaltigen Verbindung und Kohle.* Thonerdehaltige Körper (Kryolith, Bauxit, Websterit etc.) werden mit Kohle gemischt u. dann der Wirkung eines elektrischen Stromes von geringer Spannung u. hoher Intensität ausgesetzt. Während der Abscheidung des Aluminiums setzt man Alkalinitrate, resp. Alkalisulfide zu, um durch letztere die das ausgeschiedene Aluminium verunreinigenden Metalle (Eisen, Silicium etc.) zu verbrennen, resp. in die Schwefelverbindung überzuführen u. dann zu verbrennen. (Pbl. **12.** 469. DRP. 56 913. 22/3. 90.)

Farbenfabriken, vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld. *Darstellung von Alizarinmonosulfosäure.* Die in der Patentschrift Nr. 56 952 beschriebene Alizarindisulfosäure wird mit Wasser auf 200° oder mit Schwefelsäure von 60° B. auf 180° erhitzt, wobei eine Sulfogruppe abgespalten wird. Das erhaltene Prod. stellt sich als ein Gemenge zweier isomeren Monosulfosäuren dar; beim Verschmelzen mit Ätzalkalien liefert es ein Gemenge von Flavo- u. Anthrapurpurin. (Pbl. **12.** 436. DRP. 56 951. 8/5. 90.)

Farbenfabriken, vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld. *Darstellung von Alizarindisulfosäure.* Trockenes gepulvertes Alizarin wird mit einem Überschuſs von rauchender Schwefelsäure langsam auf 135—140° erhitzt. Etwa nach 6 Stdn. ist die Bildung des Disulfosäuregemisches beendigt. Das Reaktionsgemisch wird in W. gegossen, aufgekocht u. die Disulfosäure durch Zusatz von Chlorkalium ausgeschieden; durch Kochsalz läſst sich die Ausscheidung nicht bewirken. Die so erhaltene Säure stellt ein Gemenge zweier isomerer Säuren dar. Die Farbe ihrer alkal. Lösung ist blauviolett; die auf gebeizter Wolle erzielten Färbungen sind bedeutend blauer als die entsprechenden der gewöhnlichen Alizarinmonosulfosäure. (Pbl. **12**. 436. DRP. 56952. 8/5. 90.)

F. von Heyden, Nachfolger, Radebeul. *Darstellung von Phenoldicarbonsäureestern.* In den Alkylestern der drei Oxybenzoësäuren kann der Wasserstoff des Hydroxyls durch Alkalimetalle ersetzt werden; die salzartigen Verbb. lassen sich trocken darstellen, ohne daſs eine Verseifung der Ester eintritt. Behandelt man die ganz trockenen Verbb. in einem Autoklaven unter Druck bei 140—180° C. mehrere Stunden mit Kohlensäure, so entstehen in der gleichen Weise wie die Salicylsäure aus den Alkaliphenolaten durch Einw. der Kohlensäure die Alkalisalze der sauren Ester der Phenoldicarbonsäuren. Der Inhalt des Autoklaven nach der Operation l. sich in W., u. aus der filtrierten Lsg. fällt ein Zusatz von Mineralsäuren die Oxyestersäuren aus. Durch Abspaltung des Alkyls vermittels Salzsäure oder auf andere Art werden die freien Phenoldicarbonsäuren (Oxyphtalsäuren) aus diesen Oxyestersäuren gewonnen.

Es entsteht:

1. aus dem sog. gaultheriasauren Natrium die β-Oxyisophtalsäure;
2. aus dem natrium-metaoxybenzoësauren Äthylester die Oxyterephtalsäure;
3. aus natrium-paraoxybenzoësaurem Äthylester die α-Phenoldicarbonsäure.

(Pbl. **12**. 485. DRP. 56621. 13/8. 90.)

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. *Darstellung von Isobutylphenol-, bez. Kresoljodiden.* Nach dem Verfahren des Hauptpatentes, Anspr. 1, werden dargestellt: p-Isobutylphenoljodid, p-Isobutyl-m-kresoljodid u. p-Isobutyl-o-kresoljodid, indem an Stelle der dort genannten Phenole hier p-Isobutylphenol, p-Isobutyl-m-kresol und p-Isobutyl-o-kresol gesetzt wird. (Pbl. **12**. 486. DRP. 56830. 2/11. 90. — IV. Zus.-Pat. 49739. — **90**. I. 368. — III. Zus.-Pat. 53752. — **91**. I. 518.)

Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. *Darstellung von amidobenzylierten Basen.* Die bisher nicht ausführbare Reduktion der aromatischen Nitrobenzylbasen, wie Nitrobenzylanilin u. dessen Homologe u. Substitutionsprodd., erfolgt quantitativ, wenn man dieselben in einer Lsg. einer aromatischen Base (Anilin, Toluidin etc.) dem gewöhnlichen Reduktionsprozeſs mit Eisenfeile u. Salzsäure unterwirft. Nach beendeter Reduktion wird mit Soda versetzt u. der Eisenschlamm entfernt. Durch Abblasen mit Dampf oder fraktionierte Dest. wird dann die Amidobenzylbase gewonnen. Die so dargestellten Amidokörper: p-Amidobenzylanilin, p-Amidobenzylmethylanilin, p-Amidobenzyläthylanilin, p-Amidobenzyl-o-toluidin, p-Amidobenzyl-m-xylidin, p-Amidobenzylbenzidin, p-Amidobenzyl-p-phenylendiamin, p-Amidobenzyl-o-anisidin, p-Amidobenzyltolidin, sollen zur Darst. von Triphenylmethanfarbstoffen dienen. (Pbl. **12**. 496. DRP. 56908. 24/2. 89.)

Carl Immerheiser, Würzburg. *Darstellung von Nitro-β-naphtylamin-α-sulfosäure.* β-Naphtylaminsulfosäure wird in die zehnfache Menge konz. Schwefelsäure eingetragen und unter Kühlung mit einer Mischung von starker Salpetersäure und Schwefelsäure versetzt. Nach etwa 12 Stdn. wird in W. gegossen, wobei sich die Nitronaphtylaminsulfosäure ausscheidet. Zur weiteren Reinigung stellt man das Ammoniumsalz dar, welches aus konzentrierter Lsg. in Nädelchen auskrystallisiert. Aus diesem erhält man durch Versetzen der wss. Lsg. mit einer Mineralsäure die freie Nitro-β-naphtylamin-α-sulfosäure in Form eines gelblichbraunen Niederschlages. Die Säure färbt Wolle und Seide mit gelber Farbe. (Pbl. **12**. 496. DRP. 57023. 15/7. 90.)

Schluſs der Redaktion: den 18. Aug. 1891.

Chemisches Central-Blatt.

1891 Band II. No. 11. 9. September.

Anorganische Chemie.

M. Ribalquine, *Das chemische Gleichgewicht zwischen Salzsäure und Wasserstoff mit Bezug auf Metalle.* In derselben Weise wie früher (**90**. I. 308) gegen Kupfer hat Vf. das Verhalten von Chlorwasserstoff gegen Silber untersucht. Die Wirkung desselben beginnt bei 117° und erreicht bei 200° ihr Maximum, weil bei dieser Temperatur die umgekehrte Rk. zwischen dem Wasserstoff und dem entstandenen Metallchlorid beginnt. Diese Temperaturdifferenz ist kleiner als die Temperaturdifferenz zwischen dem Beginn der HCl-Rk. (100°) und dem Beginn der umgekehrten H-Rk. (230°) bei dem Kupfer, und diesen verschiedenen Temperaturintervallen beider Rkk. beim Ag und Cu scheinen auch verschiedene Bildungswärmen zu entsprechen, denn die Bildung des Chlorsilbers entwickelt 7 Cal., während die des Kupferchlorids 10 Cal. entwickelt. Die Wärmeentwickelung bei der Einw. der Salzsäure auf Metalle hat auch Einfluſs auf die Geschwindigkeit der Rk. Letztere ist beim Kupfer viel gröſser als beim Silber. (BPt. [N. S.] **2**. 165—68. März [19/12*. 89.].) SACHSSE.

N. Békétoff, *Der Einfluſs von Wasserdämpfen und anderer Gase auf die Verbrennung eines Gemenges von Kohlenoxyd und Wasserstoff.* DIXON hat im Jahre 1864 gefunden, daſs ein vollständig trockenes Gemenge von CO und O durch den elektrischen Funken sich nicht entzündet, daſs es aber die Eigenschaft zu verbrennen wieder erlangt, wenn man eine Spur Wasserdampf zutreten läſst. Diese Thatsache hat verschiedene Erklärungen gefunden. Unter anderen hat TRAUBE angenommen, daſs die Mol. des W. sich zers., und ihr O sich mit CO verbindet, während der H sich mit einem Mol. O verbindet, um Wasserstoffsuperoxyd zu bilden. DIXON hat diese Erklärung nicht angenommen, sondern ist bei seiner ursprünglichen stehen geblieben (vgl. **86**. 83), wonach eine abwechselnde Reduktion und Oxydation des W. anzunehmen ist, ohne Bildung von Superoxyd. Um diese Auffassung zu beweisen, hat DIXON neue Versuche ausgeführt, welche zeigen, daſs CO im stande ist, W. unter Entwickelung von H zu zers. Vf. hat nun zunächst die Versuche DIXON's mit trockenem CO und O bezw. unter Zusatz von etwas Wasserdampf wiederholt und bestätigt dieselben. Dabei lieſs sich beobachten, daſs die Geschwindigkeit der Explosion von der Menge des Wasserdampfes abhängig war. Waren die Gase nicht vollständig ausgetrocknet, z. B. nicht durch Phosphorsäureanhydrid, sondern nur durch Schwefelsäure, so blieb genug Feuchtigkeit zurück, um die Verbrennung zu übertragen, die dann allerdings nicht den Charakter einer Explosion hatte, sondern sich so langsam in dem Eudiometer fortpflanzte, daſs man sie mit den Augen verfolgen konnte. Andere Gase, wie SO_2 und N_2O, konnten den Wasserdampf in dieser Beziehung nicht ersetzen, ein Gas macht aber eine Ausnahme, daſs ist das Cyan. Fügt man dasselbe dem Gemenge von CO und O in Mengen zu, die 10% etwas überschreiten, so erhält man eine augenblickliche Explosion durch den elektrischen Funken. Es hängt dies wahrscheinlich von der hohen Verbrennungswärme dieses Gases ab, welches sich unter Absorption von Wärme bildet, die dann bei der Verbrennung frei wird und sich der Verbrennungswärme des Kohlenstoffs des Cyans hinzu addiert. Um die Rolle zu erklären, welche der Wasserdampf bei diesen Erscheinungen spielt, nimmt Vf. an, daſs derselbe dissociiert wird, und zwar ist die Dissociationstemperatur der Wassermoleküle eine niedrigere als die der Sauerstoff-

moleküle. Es sind sonach die ersteren eher im stande, den zur Verbrennung des CO nötigen Sauerstoff herzugeben als die Sauerstoffmoleküle selbst. (BPt. [N. S.] **2**. 175—77. März [4/12*. 90.].) SACHSSE.

C. Lepierre u. **Lachaud**, *Untersuchung über das Thallium*. Durch Fällung des Thalliumoxydulsulfats mit Kaliumchromat erhält man das amorphe Chromat Tl_2CrO_4. Dasselbe l. sich in verd. Kalilsg. (112 g KHO pro l) beim Kochen und krystallisiert dann beim Abkühlen in mikr. gelben Prismen vollständig wieder aus. Die Krystalle sind isomorph mit K-Sulfat u. Chlorat. Ein Liter der angegebenen Kalilsg. l. 3,5 g Tl-Sulfat, konz. Kalilsg. (31 % KHO) l. 18 g pro l des Tl-Sulfats. Bei Einw. von schm. Kali auf Thalliumchromat entsteht Thalliumsesquioxyd, Tl_2O_3, welches in hexagonalen Blättchen krystallisiert, die 1 mm Durchmesser annehmen können. Das Sesquioxyd ist in W. unl., sein D_0. ist 5,56, es ist unl. in schm. Kali u. l. in HCl, weniger ll. in H_2SO_4. Schm. man Thalliumchromat mit Salpeter zusammen, so krystallisiert es unverändert wieder aus, basische Salze werden nicht gebildet. Schm. man ein Gemenge von Thallium- u. Kaliumchromat in Salpeter, so erhält man das krystallinische Doppelsalz $Tl_2CrO_4.K_2CrO_4$. Auch ein Chlorochromat, $CrO_2.OTl.Cl$, haben Vff. dargestellt. (Cr. **113**. 196—98. [27/7*.].) SACHSSE.

N. Beketoff, *Die Reduktion des Cäsiums*. Das Cäsium ist bisher nur von SETTERBERG in kleinen Mengen durch Elektrolyse seines Cyanids metallisch dargestellt worden. Um gröfsere Mengen zu erhalten, wandte Vf. seine alte Methode (**89**. II. 245), d. h. die Einw. des Aluminiums auf das Hydrat an. Die Rk. verläuft sehr glatt, und das Cäsium reduziert sich ebenso gut wie das Rubidium. Aus seinen Verss. über die reduzierende Wirkung des Magnesiums auf Metalloxyde und speziell die Oxyde der Alkalimetalle schliefst WINKLER, dafs die Verbindungsenergie dieser Metalle mit dem Sauerstoff mit dem Atomgewicht zunimmt, und zitiert bei diesen Angaben auch die Versuche des Vf. als Bestätigung für diesen Schlufs. Hiergegen protestiert indes Vf., denn seine thermochemischen und chemischen Unterss. haben ihn zu einem diametral entgegengesetzten Schlufs geführt. Hätte WINKLER die Bestimmungen der Bildungswärmen der Alkalioxyde in Betracht gezogen, welche Vf. veröffentlicht hat, und welche WINKLER kennen mufste, da er sie zitiert, so hätte er an eine Übereinstimmung mit dem Vf. nicht glauben können. Die Zahlen, welche die Bildungswärmen der wasserfreien Alkalioxyde ausdrücken, bilden vielmehr eine absteigende Reihe im Verhältnis zu den Atomgewichten, für das Li 140, Na 100, K 96, Rb 94 Cal. Da man nun die Verbindungsenergie durch die Menge der Bildungswärme messen mufs, so mufs man schliefsen, dafs für die genannten Metalle diese Energie mit dem Steigen des Atomgewichtes sinkt. Übrigens hat WINKLER keine Versuche mit den wasserfreien Oxyden angestellt, er hat die Einw. von Magnesium auf die Carbonate oder Hydrate beobachtet. Nach WINKLER wird das Cäsiumcarbonat von Mg nicht reduziert, während mit Lithiumcarbonat eine lebhafte Rk. eintritt. WINKLER vergifst dabei, dafs das Li-Carbonat unter allen Alkalicarbonaten das wenigst beständige ist, denn es fängt bereits an, seine CO_2 etwas über 100° zu verlieren, während das Cs-Carbonat sehr beständig ist. Was die wasserfreien Oxyde anlangt, so mufs das Umgekehrte der Fall sein. Vf. hat selbst Versuche mit Mg angestellt, und hat sehr lebhafte Rk. mit Kali- und Rubidiumoxydhydrat beobachtet und hat sich aus diesem Grunde dieser Rk. bei der Reduktion der Alkalimetalle nicht bedient. Nach der Veröffentlichung von WINKLER's Unterss. hat Vf. einen Versuch über die Einw. von Mg auf Cäsiumoxydhydrat gemacht und eine sehr lebhafte Rk. dabei beobachtet, die sich auch durch Zusatz von Magnesia nicht mäfsigen läfst. Das Cäsiumoxydhydrat wird also ebenso gut reduziert wie das Kalihydrat.

Alle Unterss. des Vf's. über die Verbindungsenergie der Alkalimetalle wurden unternommen, um die theoretischen Anschauungen des Vf's. über die Beziehung

zwischen Verbindungsenergie und den Atomgewichten u. Äquivalent beider Körper, welche sich verbinden, zu bestätigen. Nach diesem Prinzip muſs die Energie bei gegenseitiger Einw. umso gröſser sein, je mehr das Gewicht der Massen, welche sich verbinden, einander gleich ist. Die bisher erhaltenen Resultate haben diese theoretische Voraussicht bestätigt. (BPt. [N. S.] **2.** 169—70. März [13/2*. 90.].) Sachsse.

N. Beketoff, *Die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Cäsiums und seines Hydrats.* Als Ausgangspunkt diente ein sehr reines Cäsiumsulfat, welches mit Bariumnitrat gefällt fast die theoretische Menge Sulfat gab und im Spektrum kaum wahrnehmbare Spuren von Rubidium zeigte. Das Cäsiumhydrat wurde durch Zers. des Sulfats mit Barythydrat dargestellt, und die verd. Lsg. wurde dann in einem Silbergefäſs, das in einer metallenen Retorte stand, konzentriert. Auf diese Weise wurde die Fl. während der Verdampfung vor dem Zutritt von CO_2 geschützt. Die hinreichend konz. Lsg. wurde dann rasch in eine kleine Silberschale übergeführt, wo sie schlieſslich ganz verdampft und bis zur beginnenden Rotglut erhitzt wurde. Während dieser letzten Operation wurden die Wandungen des silbernen Gefäſses schwach von dem Cäsiumhydrat angegriffen, wahrscheinlich infolge der Absorption des Sauerstoffes der Luft. Das Silberoxyd l. sich in dem Hydrat, ohne dasselbe zu trüben, scheidet sich aber ab, wenn das Hydrat fest wird. Übrigens ist die Menge des Silberoxyds unbedeutend. Das D. des Hydrats CsHO ist 4,0178 gegen W. von $+4^{\circ}$, das Molekularvolum berechnet sich zu 37,3 (die Molekularvolumina anderer Hydrate sind: NHO = 18; KHO = 27; RbHO = 32[?]). Obwohl das Mol.-Volum des Cäsiumhydrates sehr groſs ist, entspricht es doch einer sehr starken Volumverminderung während seiner Bildung aus den Elementen. Die Summe der Volume $Cs + \frac{1}{2}O + \frac{1}{2}H_2O$ ist 90, und diese vermindert sich auf 37,3 oder um 59%. Die Lösungswärme des Hydrats in W. ist für das Mol. CsHO + 15,876, also gröſser als für alle anderen alkalischen Hydrate. Die Neutralisationswärme des Hydrats durch HCl (verd.) wurde zu 13 790 gefunden, beinahe dieselbe Zahl, wie sie Thomsen für das Kalihydrat (13 750) gefunden hat, und beinahe gleich der Neutralisationswärme aller alkal. Hydrate in Lsg.

Um das Cäsiummetall darzustellen, wurden 114 g des Hydrats, vor der Feuchtigkeit der Luft geschützt, mit 27 g Aluminiumfeilspänen gemischt und das Gemenge in einer Nickelretorte auf Hellrotglut erhitzt. Das überdestillierende Metall kondensierte sich in gläsernen Vorlagen. Im ganzen wurden 20—25 g Metall erhalten, ungefähr die Hälfte der theoretischen Ausbeute. Die Versuche zur Bestimmung der Reaktionswärme des Cs gegen W. miſsglückten freilich meist, einige gelungene Versuche ergaben zwischen 50 u. 52 Cal. schwankende Zahlen, etwas mehr als für das Rb. (BPt. [N. S.] **2.** 171—73. März [8/5*. 90.].) Sachsse.

Torquato Gigli, *Durch Wasserstoff reduziertes Eisen.* Im Handel kommt ein reduziertes Eisen vor, welches von den Apothekern gewöhnlich als durch Wasserstoff reduziertes Eisen angesehen wird, welches aber nichts weiter ist als Eisen, welches bei der Darst. von Cyankalium aus Ferrocyankalium durch Glühen für sich oder mit Pottasche zurückgeblieben ist. (Or. **14.** 204. Juni.) Sachsse.

Jul. M. Weeren, *Die Schwerlöslichkeit des chemisch reinen Zinkes in Säuren.* Seitdem im Jahre 1830 De la Rive die Beobachtung machte, daſs chemisch reines Zink in verd. Schwefelsäure fast vollkommen unl. ist, ist diese Erscheinung mehrfach untersucht worden, ohne eine vollkommene Erklärung zu finden. Am einfachsten u. natürlichsten schien immer noch die Kontakttheorie das Rätsel zu lösen, und die Folge davon war, daſs diese Erklärung fast allgemeinen Anklang fand. Indes steht damit in Widerspruch, daſs die chemisch reinen Metalle von verd. kochender Schwefel- oder Salzsäure, sowie von kalter Salpetersäure meist ziemlich leicht gelöst werden, u. solche Erwägungen bestimmten den Vf., die Ursache für die Unlöslichkeit chemisch

reiner Metalle in Säuren anderswo zu suchen. Chemisch reines Zink, sowie andere chemisch reine Metalle sind in Säuren deshalb unl., resp. swl., weil sie im Augenblicke des Eintauchens in die Säure sofort von einer verdichteten Wasserstoffatmosphäre umgeben werden, die unter normalen Verhältnissen ein weiteres Angreifen der Säure unmöglich macht. Auch das Verhalten der Salpetersäure gegen reine Metalle, und das Verhalten verd. Säuren gegen unreines Zink findet nach dieser Theorie eine befriedigende Erklärung. Es ist bekannt, daſs bei Einw. von Salpetersäure auf Zink je nach der Konzentration der Säure NH_3, NO_2, NO, N_2O_3 u. N_2O_4 entsteht. Es bildet sich am Zink zunächst H, der jedoch im naszierenden Zustande von der überschüssigen Salpetersäure zu W. oxydiert wird, während sie selbst zu den genannten N-Verbb. reduziert wird. Diese Verbb. bilden sich aber nicht direkt auf der Zinkoberfläche, von welcher sie durch eine Wasserschicht getrennt sind, welche durch die Oxydation des naszierenden H entstanden ist. Ist diese Schicht, welche das Zink umgiebt, auch sehr dünn, so genügt sie doch, die Attraktionskräfte zwischen Metall und dem gebildeten Gase aufzuheben. Das Zink wird also beim Behandeln mit Salpetersäure niemals von einem schützenden Gasmantel umgeben, sondern ist auf seiner ganzen Oberfläche dem Angriff der Salpetersäure preisgegeben. Ähnlich sind die Verhältnisse beim unreinen Zink bei der Behandlung mit Schwefelsäure. Der H wird nämlich nicht am Zink selbst frei, sondern an den verunreinigenden Beimengungen, die elektronegativer sind, als das Zink. Demnach bleibt die eigentliche Zinkoberfläche stets vollkommen gasfrei, so daſs sich Metall u. Säure ungestört umsetzen können.

Zur Begründung seiner Theorie hat Vf. gesucht, durch geeignete Mittel die verdichtete Hülle von H vom Zink zu entfernen. Die Verss. zeigen, daſs sich unter sonst gleichen Bedingungen im luftverdünnten Raume stets bedeutend mehr reines Zink in Schwefelsäure auflöst, als unter dem Drucke der Atmosphäre. Dagegen l. sich von unreinem Zink im luftverdünnten Raume durchschnittlich nicht mehr Zink auf, als unter normalem Drucke.

Viele chemisch reinen Metalle, die bei gewöhnlicher Temperatur in Säuren wl. sind, l. sich leicht in kochender Säure. Die Verss. des Vfs. zeigen, daſs die Löslichkeit des Zinks von 0—98° langsam, aber regelmäſsig zunimmt, dann aber mit dem Eintritt des Kochens plötzlich ganz auſserordentlich steigt. Während sich nämlich bei 98° nur doppelt soviel Zink l. als bei 18°, l. sich bei 100° 13 mal soviel Zink als bei 98°. Daſs die Temperatursteigerung nicht allein die Ursache ist für diese plötzliche Steigerung der Löslichkeit, zeigt die Thatsache, daſs letztere ausbleibt, wenn man durch einen geringen Überdruck den Eintritt des Kochens bei 100° verhindert. Jedenfalls bewirkt das mit dem Kochen verbundene Aufsteigen von Wasserdampfbläschen, das wesentlich von Zink aus stattfindet, ein Zerreiſsen der das Zink schützenden H-Atmosphäre, und somit sind auch diese Verss. als Beweis für die Theorie des Vfs. anzusehen.

Bei den bisherigen Verss. hat Vf. gesucht, die angenommene schützende H-Atmosphäre auf physikalischem Wege zu entfernen. Man kann dasselbe auch auf chemischem Wege erreichen, indem man der Schwefelsäure stark oxydierende Substanzen, wie Wasserstoffsuperoxyd oder Chromsäure zusetzt. Hierdurch muſs die Wasserstoffhülle oxydiert und eine gasfreie Metalloberfläche geschaffen werden, und das Zink in der Schwefelsäure ll. sein. Die Verss. haben ausnahmslos diese Voraussetzung bestätigt. Ähnliche Verhältnisse wie beim Zink finden sich übrigens auch bei anderen Metallen. (B. **24.** 1785—98. 22/6.) Sachsse.

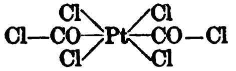
Meyerhoffer, *Die Hydrate des Zinnchlorids*. Es giebt 4 Hydrate mit 8, 5, 4 u. 3 Mol. W. Jedes dieser Hydrate besitzt 2 Umwandlungstemperaturen, eine, bei der es sich in das nächst niedere u. eine gesättigte Lsg., und eine, bei der es sich in

das nächst höhere Hydrat verwandelt. Die Grenzen der Existenzfähigkeit für diese 4 Hydrate sind 19°, 56°, 63°, 83°. Das Hydrat mit 8 Mol. W. ist in Gegenw. einer gesättigten Lsg. bis zu 19° beständig, das Pentahydrat von 19—56° u. s. w. Das Trihydrat ist zwischen 63 u. 83° in Berührung mit einer gesättigten Lsg. von $SnCl_4$ in W., u. aufserdem zwischen —35° u. +83° in Berührung mit einer gesättigten Lsg. von W. in $SnCl_4$ beständig. Erwärmt man es über 83° für sich oder in Ggw. einer der beiden Lsgg., so bilden sich 2 Schichten, die mit einander nicht mischbar sind, und deren eine mit W. gesättigtes $SnCl_4$, deren andere mit $SnCl_4$ gesättigtes W. ist. Bei erhöhter Temperatur mischen sich die beiden Lsgg. (BPar. [3] **6.** 85—86 [1/7.*].)

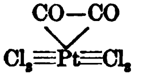
Bodländer.

W. Pullinger, *Platinkohlenoxydverbindungen.* Als Vf. zur Darst. der flüchtigen Schützenberger'schen Verbb. (**70.** 387. 438. 456. 563; **71.** 564) Platinschwamm zuerst im Chlorstrome, dann in Kohlenoxyd auf 250° erhitzte, blieb eine verhältnismäfsig geringe Menge einer nicht flüchtigen, in der Hitze lebhaft roten, in der Kälte kanariengelben, krystallinischen Substanz zurück. Dieselbe ist ganz luftbeständig u. zieht zwar etwas Feuchtigkeit an, verliert diese aber bei 205° wieder. In W. ist die Verb. l. u. scheidet sich anscheinend unverändert in kleinen gelben Krystallen wieder aus. In A. ist sie wl., in Tetrachlorkohlenstoff fast unl., stark erhitzt, liefert sie Chlor u. Phosgen. Die Zus. entsprach ziemlich genau der Formel $PtCl_2.2COCl_2$, die man vielleicht als I oder im Anschlufs an die Schützenberger'schen Formeln, $Cl_2{=}Pt{=}CO$ u. $Cl_2{=}Pt{<}{}^{CO}_{CO}{>}$, als II auffassen kann:

I



II



III

wo dann (II) das Platin analog dem Osmium achtwertig erschiene, wie das Ni in der von Mond, Langer u. Quincke entdeckten Verb. III.

Von den flüchtigen Schützenberger'schen Verbb.: *Carbonylchloroplatinit*, $COPtCl_2$ (F. 195°), *Dicarbonylchloroplatinit*, $C_2O_2PtCl_2$ (F. 142°), und dem *Sesquicarbonylchloroplatinit*, $C_3O_3Pt_2Cl_4$ (F. 130°), wurden namentlich die beiden ersten etwas näher untersucht. Durch W. werden sie, wie schon Schützenberger beobachtet, leicht zers., indem die Hälfte des Pt in Lsg. geht, während die andere Hälfte sich niederschlägt, indes nicht als Platinmohr, wie Schützenberger annahm, da der Nd. in Salzsäure und in Salpetersäure ll. ist. Geschmolzen und wieder erstarrt, sind beide Verbb. der Feuchtigkeit weniger zugänglich als in losen Krystallen. In trockenen Gasen (Luft, CO_2, CO, Cl) sind sie bei gewöhnlicher Temperatur ganz beständig. In Phosgengas bilden sich kleine Tröpfchen einer gelben Fl., wahrscheinlich einer Lsg. der Substanz in verdichtetem Phosgen. Bei höherer Temperatur findet in diesen Gasen Zersetzung statt. Beim Erhitzen in CO geht die an diesem Bestandteil ärmere Verb. in die reichere über und der umgekehrte Vorgang findet beim Erhitzen in CO_2 statt. Wie letzteres Gas wirkt auch trockene Luft. Andere Gase (H u. Cl) zers. vollständig. Die einzigen Gase, in denen eine Verflüchtigung u. damit eine Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer möglich erschien, waren danach CO, CO_2 und Phosgen, doch ist in keinem derselben eine befriedigende Beobachtung gelungen.

Da es möglich schien, dafs vielleicht die entsprechenden Br- oder J-Verbb. beständiger sein könnten, so wurde deren Darst. versucht. *Platinbromür*, analog dem Chlorür aus Platinschwamm und Brom darzustellen, gelang nicht. Es wurde daher zuerst Platinwasserstoffbromid nach Meyer und Züblin (**80.** 261) dargestellt, und aus dem durch Eindampfen erhaltenen Bromid wurde nach Topsoë das Bromür

durch Erhitzen und Auswachen des rückständigen Bromids gewonnen. Das Bromür war kohlschwarz, wenn nicht über 180° erhitzt worden, bei 250° oder noch höherer Temperatur dargestellt, dagegen dunkelbraun. *Platintetrajodid* wurde erhalten durch Auflösen von Platinschwamm in Jod- u. Jodwasserstofflsg., Eindampfen der dunkelroten Lsg. zur Trockne, Erhitzen des Rückstandes im Luftbade auf 180° und Auswaschen mit W. Statt des erwarteten Dijodids wurde so das Tetrajodid erhalten, ein Körper von bemerkenswerter Beständigkeit, der selbst an schm. Soda nicht alles Jod abgiebt. Mit Magnesium und Essigsäure reduziert, liefert er 28,2°/₀ Pt statt 27,7°/₀ (ber. für PtJ_4). Die Einw. des CO auf Platinbromür ist der auf das Chlorür ähnlich. Man erhält ein Sublimat, das aus gelben und weifsen Krystallen u. einem ziegelroten Pulver besteht. Dasselbe wurde nochmals in einem Paraffinbade geschmolzen und noch länger als eine Stunde CO durchgeleitet, um nach Analogie mit der Cl-Verb. womöglich ein Dicarbonylbromplatinit zu erhalten, das sich jedoch unter diesen Umständen nicht bildete. Die bei der Abkühlung in roten Nadeln erstarrende M. schm. bei 177,7° und besafs ziemlich nahe die Zus. $PtBr_2CO$. Das *Kohlenoxydbromplatinit* ist gegen Feuchtigkeit viel weniger empfindlich wie das entsprechende Chlorür. In W. l. es sich zunächst mit roter Farbe auf, giebt aber sehr rasch eine schwarze Abscheidung, welche in HBr l. ist. In A. l. sich die ursprüngliche Verb. mit braunroter Farbe ohne Abscheidung. Im CO_2-Strome geschmolzen, verliert sie CO und scheint in Platinbromür überzugehen. (B. **24**. 2291 bis 96. 27/7.) SACHSSE.

A. Rosenheim, *Einwirkung von Platinoxydhydrat auf wolframsaure Salze.* Durch Kochen eines Parawolframiates mit Platinoxydhydrat erhielt GIBBS (**77**. 658) verschiedene krystallisierte Salze einer wolfram- u. platinhaltigen Säure. Vf. hat diese Vers. genau nach den Angaben von GIBBS wiederholt, konnte aber keinen der von diesem beschriebenen Körper erhalten. Die vom Vf. erhaltenen, durch eingeschlossenes, teilweise reduziertes Platinoxyd gefärbtem Parawolframiate haben mit den von GIBBS beschriebenen Substanzen allerdings äufserlich Ähnlichkeit. Auch durch Einw. von Platinoxydhydrat auf Metawolframiate konnten bestimmte Prodd. nicht dargest. werden. Dagegen entsteht bei Einw. von Platinoxydhydrat auf neutrales Wolframiat ein in kleinen gelben Nadeln krystallisierender Körper, der die Zus. $5\,Na_2O.7\,WO_3 3PtO_2 + 35H_2O$ hat und als Doppelsalz eines Parawolframiates mit Natriumplatinat, $3Na_2O.7WO_3 + 2(Na_2OPtO_2) + 35H_2O$ aufzufassen ist. Diese Auffassung fand ihre Bestätigung in einem synthetischen Vers. Wurde nämlich eine abgewogene Menge parawolframsaures Natron mit berechneten Mengen von Platinoxydhydrat und Natronlauge gekocht, so entstand alsbald eine klare Lsg., die beim Erkalten gröfsere Mengen des Salzes absetzte. (B. **24**. 2397—2400. 27/7.) SACHSSE.

F. Mylius und **F. Förster**, *Verbindungen des Kohlenoxydplatins.* Das Kohlenoxydplatinchlorid wurde nach den Angaben SCHÜTZENBERGER's dargestellt. Dasselbe zers. sich nach dessen Angaben nach der Gleichung $COPtCl_2 + H_2O = Pt + CO_2 + 2HCl$, wobei allerdings ein kleiner Teil des Metalls in wss. Lsg. geht, so dafs die Zers. komplexer zu sein scheint, als sie durch diese Gleichung ausgedrückt wird. Nach den Beobachtungen der Vff. beruht die Unvollständigkeit der Platinabscheidung durch W. darauf, dafs die bei der Rk. selbst entstehende HCl einen Teil des kohlenoxydplatinchlorids vor der Zers. schützt. Diese Verb. hat einen deutlich basischen Charakter, denn bei dem Übergiefsen mit konz. HCl l. sie sich leicht zu einer citronengelben Fl. auf, in welcher man eine Verb. der Subst. mit HCl annehmen mufs: $COPtCl_2.HCl$. Verdampft man die salzsaure Lsg. im Vakuum schnell zur Trockene, so verflüchtigt sich mit der freien HCl zugleich die gebundene, und es bleibt unter geringer Platinabscheidung wiederum die Verb. $COPtCl_2$. In der Lsg. bleibt das Kohlenoxydplatinchlorid nur vor der Zers. geschützt, wenn die HCl eine höhere

Konzentration hat. Bei der Verd. mit W. tritt von einem gewissen Punkte an Zers. ein, und das ausgeschiedene Platin setzt sich zu Boden. Das ausgeschiedene Platinschwarz läfst sich leicht mit W. auswaschen und besitzt nach seiner Darstellung einen Grad von Reinheit, der dem nach anderen Methoden gewonnenen Platin nicht zukommt. Die salzsaure Lsg. des Kohlenoxydplatinchlorids besitzt gegen schwere Metalle ein kräftiges Reduktionsvermögen. Mit konz. Schwefelsäure und einer Spur Furfurol liefert sie eine purpurrote Färbung, die an die PETTENKOFER'sche Gallensäurereaktion erinnert und an die Möglichkeit, dafs auch bei dieser CO eine Rolle spielen kann. Die CO-reichere Platinverb. kann nicht in salzsaure Lsg. gebracht werden, da sie nach der Gleichung $(CO)_2PtCl_2 = COPtCl_2 + CO$ zerfällt.

Wie mit HCl verb. sich das Kohlenoxydplatinchlorid auch mit l. Chloriden zu Doppelsalzen, von denen indes die Metallsalze so leicht zersetzbar sind, dafs ihre Isolierung Schwierigkeiten macht. Dagegen erhält man mit den Chloriden organischer Basen eine Reihe wohldefinierter Verbb., welche nach der Gleichung $COPtCl_2.RHCl$ zusammengesetzt sind. Die Verbb. leiten sich also von der Säure $HPtCOCl_3$ ab. Dargestellt wurden: Das *salzsaure Amylamin-Kohlenoxydplatinchlorid*, $COPtCl_2.C_5H_{11}NHCl$. Man erhält dasselbe, wenn eine Lsg. von salzsaurem Amylamin mit der salzsauren Lsg. der CO-Verb. zusammengebracht wird, wobei sich sogleich goldgelbe Krystallblättchen abscheiden, die in verd. HCl ziemlich ll. sind und sich daraus umkrystallisieren lassen. Auch in organischen Fll. ist die Substanz l., wird dagegen durch W. zers. Sie schm. bei 184° und zers. sich bei höherer Temperatur, wobei sich immer etwas Kohlenoxydplatinchlorid mit verflüchtigt. *Salzsaures Anilin-Kohlenoxydplatinchlorid*, $COPtCl_2C_6H_7NHCl$, wie das vorige dargestellt. Fettglänzende gelbe Blättchen, in warmer HCl ziemlich ll., auch in A. und Essigäther. F 210—212° unter Zers. *Salzsaures Pyridin-Kohlenoxydplatinchlorid*, $COPtCl_2.C_5H_5NHCl$, bildet durchsichtige, goldgelbe Prismen, die sich aus verd. HCl umkrystallisieren lassen. *Salzsaures Chinolin-Kohlenoxydplatinchlorid*, $COPtCl_2.C_9H_7NHCl$, hellgelbe Nadeln, die bei 166° schm. In dem Kohlenoxydplatinchlorid ist ein neues Reagens zur Charakterisierung organischer Basen gegeben, die Doppelsalze sind meist etwas leichter l. als die vom Typus $PtCl_4 2RHCl$, welche sich vom Platinchlorid ableiten, doch sind auch zahlreiche unl. Ndd. darstellbar, die namentlich mit Hilfe von Alkaloidlsgg. erhalten werden können.

Zur Bestimmung des CO in diesen Verbb. kann neben der Elementaranalyse auch eine Rk. mit Cyankalium benutzt werden. Übergiefst man die Verbb. mit einer Lsg. von Cyankalium, so verläuft die Rk. im Sinne der Gleichung:

$$COPtCl_2 + 4KCN = K_2Pt(CN)_4 + 2KCl + CO.$$

Das über Kalilauge aufgefangene Gas wird zum gröfsten Teile durch salzsaure Kupferchlorürlsg. absorbiert, in der Regel bleibt aber ein kleiner Rest (3—8% des Gases) übrig, der sich als H erweist. Da sich andererseits auch etwas CO_2 bildet, so mufs man unter Mitwirkung des W. eine Nebenreaktion vermuten nach der Gleichung:

$$COPtCl_2 + 4KCN + H_2O = K_2Pt(CN)_4 + 2KCl + CO_2 + H_2.$$

Die Herkunft beider Gase (CO_2 u. H) ist nicht durch die Wirkung von H_2O auf CO zu erklären, vielmehr ist es wahrscheinlich, dafs sich in der alkal. reagierenden Cyankaliumlsg. neben der Wirkung der locker gebundenen Blausäure auch diejenige des Alkali bemerkbar macht, infolge deren einerseits CO_2, andererseits Pt gebildet wird, und dafs der H erst durch Einw. des freiwerdenden Pt auf das KCy entsteht:

$$Pt + 4KCN + 2H_2O = K_2Pt(CN)_4 + 2KHO + H_2.$$

Für die gasvolumetrische Bestimmung des CO sind offenbar diese Nebenreaktionen nicht schädlich, da für das verlorene Volum CO ein gleiches Vol. H eintritt, und zugleich die CO_2 durch Absorption verschwindet.

Wenn man die salzsaure Lsg. des Kohlenoxydplatinchlorids in einem Strome von Bromwasserstoff oder unter wiederholtem Hinzufügen gelöster HBr auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft, so erhält man nach der Gleichung:

$$COPtCl_2 + 2HBr = COPtBr_2 + 2HCl$$

das *Kohlenoxydplatinbromid*, dasselbe kann durch Umkrystallisieren aus Bzl. gereinigt werden und stellt orangerot gefärbte Nadeln dar, welche bei 181—182° ohne wesentl. Zers. schm. Auch aus Tetrachlorkohlenstoff läfst sich die Substanz umkrystalisieren, in Ligroïn ist sie unl. Durch W. tritt augenblicklich Zers. in Pt, CO_2 u. HBr ein. Das Bromid ist, entsprechend dem Chlorid, in HBr sll. und bildet ebenfalls leicht krystallisierbare Doppelsalze. Versetzt man die salzsaure Lsg. des Kohlenoxydplatinchlorids mit verd. HJ, so erhält man einen ziegelroten, amorphen Nd., welcher ein noch nicht näher untersuchtes Zwischenprod. darstellt. Beim Verdampfen dieser Substanz mit HJ bleibt ein trockener Rückstand, der nur mit Bzl. umkrystallisiert zu werden braucht. Das *Kohlenoxydplatinjodid* scheidet sich aus der erkaltenden Benzollsg. in Form von roten, mit violettem Oberflächenschimmer versehenen stabförmigen Krystallen ab, die an Chromsäure erinnern. Gegen HJ u. l. Jodide verhält es sich wie das Chlorid und Bromid.

Die Darst. der *Cyanverbindung des Kohlenoxydplatins* gelang nicht, dagegen erhält man wenigstens ein Doppelsalz der *Schwefelcyanverbindung*, wenn man in 10 bis 20%ige Rhodankaliumlösung die konz. salzsaure Lsg. des Chlorids in kleinen Portionen einträgt, solange der anfangs entstehende Nd. sich wieder auflöst, u. dann sogleich für genügende Abkühlung sorgt. Es scheiden sich dann nadelförmige gelbe Krystalle aus, welche die Zus. $COPt(CNS)_2.KCNS$ haben. Das *Kohlenoxydplatinsulfid* entsteht beim Einleiten von H_2S in die saure Lsg. des Chlorids nach $COPtCl_2 + H_2S = COPtS + 2HCl$ als braunschwarzer Nd., der sehr leicht CO abgiebt u. in Platinsulfid übergeht. Auch ein *Oxyd des Kohlenoxydplatins* scheint zu bestehen, wenngleich es von den Vff. noch nicht isoliert werden konnte. Aus allen diesen Beobachtungen geht hervor, dafs der Atomkomplex PtCO als ein zusammengesetztes zweiwertiges Radikal in zahlreiche Verbb. der verschiedensten Art übergeführt werden kann und sich wie ein dem Platin ähnliches Metall verhält. (B. **24**. 2424—43. 27/7. Charlottenburg.) SACHSSE.

Organische Chemie.

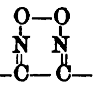
Berthelot, *Zur Entdeckung des Alkohols.* Der A. tritt zuerst unter dem Namen brennbares W. in der Geschichte auf, und schon die Alten wufsten, dafs der Wein einen brennbaren Bestandteil enthält, erst später lernte man seine Isolierung daraus durch Dest. Die Destillationsapparate im heutigen Sinne wurden in Ägypten entdeckt, u. zwar in den ersten Jahrhunderten unserer Zeitrechnung. Griechische u. arabische Alchymisten sprechen nicht bestimmt von A. Der älteste Text, welcher davon handelt, findet sich als Anhang zu der Abhandlung von MARCUS GRAECUS in dem lateinischen Manuskript 197 von München. Der erste mit Namen genannte Autor, der über den A. geschrieben hat, ist ARNAUD DE VILLENEUVE, der von dem A. als einer seiner Zeit bereits bekannten Sache spricht und daher nicht Entdecker ist. Mit demselben Enthusiasmus wie dieser (Lebenselixir etc.) spricht sich auch später RAYMUND LULLUS darüber aus. Vf. reproduziert verschiedene Stellen aus deren Schriften. (An. [6.] **23**. 469—75. August.) SACHSSE.

Scheurer-Kestner, *Die Polymeren der Ricinoleïnsäure.* Das Türkischrotöl enthält nach den Unterss. des Vfs. (**91**. I. 516. 605. 1020) u. von JUILLARD (**91**. I. 851) Polymere der Ricinoleïnsäure, die durch Einw. von Schwefelsäure auf diese nicht gesättigte Säure entstanden sind. Es ist indes nicht nötig, hierzu Schwefelsäure an-

zuwenden, da die Einw. von Wärme allein schon hinreichend ist. Unterwirft man Ricinusöl der Wirkung von Wärme bei Ggw. von W., so verseift es sich und liefert Glycerin u. eine Polyricinoleïnsäure. Die auf diese Weise bei 150° erhaltene Polysäure ist eine ölige, etwas dicklichere Säure als die normale Säure. Das Molekulargewicht u. das Sättigungsvermögen liegt in der Mitte zwischen der normalen Säure und der Diricinoleïnsäure, und das Prod. besteht aus nahezu gleichen Teilen beider Säuren. Unter diesen Bedingungen (150°) kann die Polymerisation nicht weiter getrieben werden, auch wenn man die Zeit der Einwirkung verlängert. Um die Polymerisation weiter zu treiben, mufs man die Temperatur steigern oder das Prod. der Einw. des W. entziehen, in dem Maſse, wie dieses bei der Polymerisation entsteht. Auf diese Weise kann man die Polymerisation bis zu der Tetra- u. Pentaricinoleïnsäure treiben. Die sauren Eigenschaften der höheren Säuren vermindern sich, so dafs die Titrierung derselben Schwierigkeiten macht. Die Diricinoleïnsäure und die höheren Säuren widerstehen auch der Verseifung durch Natron, wenn diese unter 100° vorgenommen wird, über dieser Temp. entsteht beim Erhitzen mit Natron aus den polymeren Säuren wieder die Monosäure. (Cr. **113.** 201—3. [27/7.*].) SACHSSE.

Angelo Angeli, *Untersuchung über den Eulyt.* Durch Einw. von Salpetersäure auf Citrakonsäure hat BAUP (1851) den Eulyt, $C_6H_8N_4O_7$, u. den Dyslyt, $C_8H_8N_4O_8$, erhalten, die später von BASSET (**72.** 157) ebenfalls untersucht wurden. Noch später haben CIAMICIAN und ZATTI (**89.** II. 118) die Formel und die Molekulargröfse des Eulyts bestätigt, während es weder den Genannten, noch auch dem Vf. möglich war, das zweite Prod. BAUP's, den Dyslyt, darzustellen. Die Unters. des Eulyts ist, abgesehen von der geringen Ausbeute, die man erhält, auch schwierig wegen seiner starken Widerstandsfähigkeit gegen alle chemischen Mittel. Konzentrierte Säuren greifen ihn kaum an, u. er widersteht selbst einem Gemische von HCl mit Kaliumchlorat. Alkalien zers. den Eulyt leichter u. verwandeln ihn in eine gelbbraune, in Alkalien l. Fl., während sich in der Lsg. Nitrite finden. Kocht man den Eulyt mit Jodwasserstoff u. übersättigt dann mit Kali, so erhält man Jodoform. Diese Thatsache, sowie der Umstand, dafs man bei Oxydation des Eulyts mit Permanganat Essigsäure erhält, zeigen, dafs im Eulyt eine Methylgruppe existiert. Da der Eulyt aber nicht mit Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid reagiert, so ist die Ggw. von Isonitrosogruppen ausgeschlossen, wie seine Indifferenz gegen Phenylhydrazin und Hydroxylamin die Ggw. von Carbonylgruppen unwahrscheinlich macht. Umgekehrt zeigt die Entstehung von Nitriten, dafs ein Teil des Stickstoffes in Form von salpetriger Säure vorhanden ist. Schmilzt man den Eulyt mit K-Disulfit, so wird er vollständig zers. u. als Hauptprod. entsteht eine ketonartige Substanz. Die Rk. ist äufserst heftig und mufs sehr vorsichtig geleitet werden. Mit dem ölförmigen Hauptprodukte geht immer etwas unveränderter Eulyt über, und diese beiden Substanzen lassen sich durch Dest. mit Wasserdämpfen nicht trennen. Man l. daher in Essigsäure, in welcher der Eulyt unl. ist, und behandelt die Lösung mit Phenylhydrazin, dabei erhält man einen Nd., der sich durch Umkrystallisieren reinigen läfst. Man erhält so gelbe, glänzende Krystallschuppen, welche bei 110—111° schm. u. bei höherer Temperatur in lebhaftes Sieden geraten. Bei der Analyse wurde die Formel $C_{18}H_{18}N_6O_4$ erhalten, die man als die eines Dihydrazons eines Diketons, $C_6H_6N_2O_6$, auffassen kann, welches noch die sechs Kohlenstoff- und Wasserstoffatome des Eulyts enthält.

Es ist bemerkenswert, dafs der Eulyt, welcher sechs C-Atome enthält, sich aus der Citrakonsäure mit nur fünf Atomen bildet. Man kann annehmen, dafs die letztere durch Einw. von Salpetersäure ihre beiden Carboxyle verliert, und dafs die Reste zweier Mol. sich dann verbinden. Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs der Eulyt von einer derjenigen Verbb. abstammt, welche WALLACH (**87.** 1372) Nitrosite genannt hat. Man mufs daher annehmen, dafs in diesem Falle die beiden Isonitrosogruppen

 durch die oxydierende Wirkung der Salpetersäure in die Gruppe von nebenstehender Form umgewandelt ist, welche für die Hyperoxyde (vgl. **91**. I. 144) charakteristisch ist. (Gz. **21**. 32—36. 1/7. Bologna. Chem. Inst.) SACHSSE.

W. Fahrion, *Über einen im Thrane vorkommenden, angeblich stickstoffhaltigen Körper.* Im Gegensatze zu einer Mitteilung Vfs. (**91**. I. 902) hatte R. JAHODA (**91**. II. 301) den im Thran u. Dégras vorkommenden, in PAe. unl. Körper stets N-haltig u. aufserdem in Ä. vollkommen unl. gefunden u. daraus gefolgert, dafs Vf. entweder einen anderen Körper untersucht oder einen noch Fettsäuren enthaltenden Körper in den Händen gehabt habe. Neuerdings hat Vf. einen mehrere Jahre alten Thunfischthran geprüft, welcher ein rötlichbraunes Öl von eigentümlichem, nicht sehr intensivem Geruche darstellte u. starken Bodensatz zeigte. Die aus dem klaren Öle abgeschiedenen Fettsäuren hinterliefsen nach Extraktion mit PAe. 2,26% Oxysäuren, welche N-frei u. zu 70% in Ä. l. waren. Der Bodensatz dagegen hinterliefs nach Erschöpfung mit PAe. schwarze, stark N-haltige Klumpen, die sich im übrigen ganz ähnlich wie die Oxysäuren verhielten: unl. in W. u. PAe., teilweise l. in A., nahezu völlig l. in A., verseifbar, Nitroprodd. liefernd. Thunfischthran enthält somit N-haltige Verunreinigungen, die wahrscheinlich der Haut des Thunfisches entstammen u. bei längerem Stehen ausfallen. Trüber Thunfischthran war stets N-haltig, es liefs sich jedoch aus solchem durch Extraktion der Gesamtoxysäuren mit Ä. eine N-freie Oxyölsäure darstellen. Vf. kommt zu dem Schlusse, dafs N-haltige Substanzen stets als Verunreinigungen der Thrane aufzufassen u. dafs die Thrane im reinen Zustande wie alle übrigen tierischen Fette frei von N sind. Endlich verwirft Vf. noch die Ansicht JAHODA's, dafs die gröfsere Menge der im Dégras vorkommenden, in PAe. unl. Substanz einfach durch Anreicherung infolge des Sämischprozesses entstanden sei, da ein Dégras aus dem 2,26% Oxysäuren haltenden rohen Thunfischthran 12,06%, also fünfmal soviel Oxysäuren aufwies, u. das zum Versuche verwendete Leder einer annähernd der Thranmenge entsprechende Menge Moëllon lieferte. (ZAng. 1891. 446—48.) HEFELMANN.

Carl Böttinger, *Zur Darstellung von Triacetin.* Zur raschen Darstellung von Triacetin fügt man in einer geräumigen Flasche zu 50 g fein gepulverten, saurem schwefelsauren Kali 20 ccm eingedicktes Glycerin und 10 ccm Essigsäureanhydrid, erwärmt, bis heftige Rk. eintritt, über freiem Feuer unter Umschwenken und giefst allmählich noch 20 ccm Essigsäureanhydrid zu. Die M. teilt sich in 2 Schichten, die obere wird abgegossen, die untere, das Salz enthaltende, wird mit Ä. ausgezogen, der Ä. zur abgegossenen Fl. gefügt, diese wird filtriert, der Ä. verjagt, und der Rückstand wird destilliert. Zuerst geht W. und Essigsäure über, dann die Hauptm. zwischen 260 u. 270°, u. eine zweite ziemlich beträchtliche Menge zwischen 280 u. 290°. Die Destillate werden nochmals übergetrieben zur Entfernung von etwas beigemengtem Acroleïn, und dabei geht bei 264—268° Triacetin, bei 285° etwas Diacetin über. Die Destillate sind farblos, frei von Acroleïn u. Acetglycid. Es werden so in 2 Stunden 10 ccm Triacetin u. 4 ccm Diacetin gewonnen. (A. **263**. 359—60.) BODLÄNDER.

R. Schiff u. **N. Tarugi**, *Die Oxime des Chlorals und des Butylchlorals.* Man erhält die gesuchten Oxime leicht, wenn man wss. Lsgg. von äquimolekularen Mengen von Hydroxylaminchlorhydrat u. von Chloralhydrat oder Butylchloral zusammen erwärmt. Da die letztere Substanz in W. wl. ist, so kann man sie zuerst in etwas A. l. u. die Lsg. des Hydroxylaminchlorhydrates dann zusetzen, oder man kann die sd., wss. Lsg. des letzteren auf das trockene Butylchloralhydrat giefsen, welches dadurch augenblicklich in ölförmiges Butylchloraloxim verwandelt wird. Das *Oxim des einfachen Chlorals* ist schwer zu reinigen. Mit h. W. behandelt, zers. es

sich u. liefert grofse Mengen von Cyanwasserstoff u. Chlorwasserstoff neben Kohlenstoffoxychlorid. Die Zers. verläuft wahrscheinlich nach folgender Gleichung:

$$CCl_3.CH.NOH = HCN + COCl_2 + HCl.$$

Das *Butylchloraloxim* zeigt schwachen Chlorgeruch u. ist in allen Lösungsmitteln l., mit Ausnahme des W. Aus Ligroin krystallisiert, erhält man grofse Oktaëder mit matter Oberfläche, welche bei 65° schm. Die Analyse führte zu der Formel $CH_3.CHCl.CCl_2.CH{=}NOH$. Die Bestimmung des Molekulargewichtes nach der kryoskopischen Methode stand damit in Übereinstimmung. Das Butylchloraloxim ist gegen Säuren sehr beständig u. l. sich selbst in konz. Schwefelsäure ohne Zers., so dafs es durch Zusatz von W. unverändert wieder abgeschieden wird. Nur bei höherer Temperatur schwärzt sich die Lsg. unter HCl-Entwickelung. Dagegen ist die Substanz gegen Alkalien sehr empfindlich u. wird schon beim Auswaschen auf dem Filter mit gewöhnlichem, nicht dest. W. schnell gelblich u. grünlich.

Erwärmt man die Lsg. des Butylchloraloxims in Essigsäureanhydrid kurze Zeit mäfsig, u. zers. man dann den Überschufs des Anhydrids, so erhält man eine weifse Substanz, die, aus verd. A. umkrystallisiert, bei 63—64° schm. Dieselbe stellt das *Acetylbutylchloraloxim*, $C_6H_8Cl_3NO_2$, dar. Setzt man die Erwärmung bei der Darst. zu lange fort, so erfolgen Zers. unter Entwickelung von HCy u. HCl, es bilden sich dabei Öle, die sich schwer reinigen lassen u. wahrscheinlich das dem Oxim entsprechende Nitril enthalten.

Die Einw. von alkal. Lsgg. auf das Oxim ist eigentümlich u. die gleiche sowohl mit den Hydroxyden der Alkalimetalle als mit den Carbonaten. Wirft man das gepulverte Oxim in diese Lsgg., so nimmt es plötzlich eine intensive Grünfärbung an, und man bemerkt einen starken Geruch nach unterchloriger Säure. Die Farbe geht dann langsam in Hellgelb über, u. es bleibt eine weiche Substanz zurück, während man in der Fl. die Ggw. von Cyankalium, Chlorkalium u. Kaliumhypochlorit beobachten kann. Mit Ammoniak beobachtet man dieselben Erscheinungen, nur ist der Rückstand fest, wenn auch nicht krystallisierbar. Das mit den fixen Alkalien erhaltene Prod. ist prozentisch chlorärmer, als die ursprüngliche Substanz, u. seine Zus. entspricht der Formel $C_8H_{12}Cl_3N_2O_3$. Das mit Ammoniak erhaltene Prod. ist noch chlorärmer. Sehr glatt ist die Zers. des Butylchloraloxims mit Bleiacetat. Man versetzt eine alkoholische Lsg. des Oxims mit Bleioxyd in dem Verhältnisse von 1 Mol. des letzteren auf 2 Mol. des Oxims u. fügt dann einige Tropfen Eisessig hinzu. Dieser bildet etwas Bleiacetat, das nun mit dem Oxim zu Chlorblei sich umsetzt, so dafs die Essigsäure wieder frei wird, die nun wieder auf das Bleioxyd wirkt. Die Rk. geht auf diese Weise fort, bis alles Bleioxyd in Chlorblei umgewandelt ist. Das Prod. der Rk. ist eine weifse, gut krystallisierende Substanz, welche bei 158° unter Zers. schm. u. die Zus. des Oxims des Aldehyds der Dichlorcrotonsäure, $CH_3.CCl{=}CCl{-}CH{=}NOH$, hat. (Gz. 21. 6—12. 1/7.) SACHSSE.

Angelo Angeli, *Einwirkung von Salpetersäure auf Acetonylaceton.* In der Annahme, dafs die Kohlenstoffkette des Eulyts aus zwei Molekülen Citrakonsäure hervorgehe (vergl. das Referat S. 457), hat Vf. die Einwirkung von konz. Salpetersäure auf einige Derivate der fetten Reihe untersucht, welche eine normale Kette von sechs Kohlenstoffatomen enthalten, um vielleicht auf diesem Wege zu Derivaten zu gelangen, welche einige Analogie mit dem Eulyt haben. Aus diesem Grunde ist Vf. mit der Untersuchung des Verhaltens der Verb. $C_6H_{10}(NO_2)_4$ gegen Salpetersäure beschäftigt, welche HENRY (1869) durch Einw. von Untersalpetersäureanhydrid auf Diallyl erhielt. Vf. hat ferner die Einw. der Salpetersäure auf Acetonylaceton, $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$, untersucht. Man erhält dabei unter lebhafter Rk. ein Öl, welches bald zu Krystallen erstarrt, die aus Benzol umkrystallisiert werden. Dieselben schm. bei 128—129° u. haben die Zus. $C_6H_4N_2O_3$. Sie sind ll. in Benzol,

Aceton u. Essigäther, wl. in Ä., fast unl. in W. u. PAe., unl. in alkal. Carbonaten, in Alkalien l. unter Gelbfärbung. Mit Phenol u. Schwefelsäue erwärmt, entsteht eine schwache rotbraune Färbung, welche auf Alkalizusatz verschwindet. Die Verb. reagiert leicht mit Phenylhydrazin, wobei man nach Reinigung kleine blafsgelbe Nadeln erhält, die bei 161° unter Zers. schm. u. die Zus. eines Hydrazons der ursprünglichen Verb. von der Formel $C_6H_4N_2O_2(N.NHC_6H_5)$ haben. Nach diesem Verhalten mufs man in der Substanz $C_6H_4N_2O_3$ eine Carbonylgruppe annehmen; für dieselbe sind verschiedene Konstitutionsformeln möglich, die noch geprüft werden sollen. Läfst man Salpetersäure auf Acetonylacetondioxim einwirken, so entsteht dieselbe Substanz wie direkt aus dem Acetonylaceton. Auch durch Einw. von Salpetersäure auf Acetophenonaceton erhielt Vf. eine Substanz in weifsen Krystallschüppchen, welche bei 216° unter Zers. schm. Näheres darüber wird Vf. später mitteilen. (Gz. **21**. 36—40. 1/7. Bologna. Chem. Inst.) SACHSSE.

Robert Behrend u. **Ernst König**, *Über Alkylderivate des Hydroxylamins.* Um bessere Aufklärung über den Verlauf der Zers. des Nitroso-β-benzylhydroxins zu erhalten (**91**. II. 118), wurde dessen p-Nitroderivat dargestellt u. untersucht. *Nitroso-p-nitrobenzylhydroxylamin*, $C_7H_6NO_2.N{<}^{NO}_{OH}$, wurde aus salzsaurem p-Nitrobenzylhydroxylamin u. HNO_2 bereitet; es bildet weifse, flache Nadeln vom F. 130—131° und zers. sich auf Zusatz von etwas roter HNO_3 unter Entwickelung erst farbloser, dann rotgefärbter Gase. Der in Ä. unl. Teil des Rkprod. besteht aus *Bisnitrosylnitrobenzol*, dessen Menge 40—45% des Ausgangsmateriales entspricht, u. 30—40% einer Krystallm., die aus *p-Nitrobenzylacetat*, F. 76—77°, und *p-Nitrobenzylnitrit*, $C_7H_6NO_2.O.NO$, F. 66—67° oder höher, besteht. Nitrobenzaldoxim ist unter den Zersprodd. nicht enthalten. Bei der Zers. des nicht nitrierten *Nitroso-β-benzylhydroxylamins* entstehen neben geringen Mengen von Benzaldoxim *Bisnitrosylbenzyl* u. *Benzylalkohol*, der sich bei der Ggw. von Eg. u. salpetriger Säure in Benzylnitrit u. Benzylacetat verwandelt.

Die Zers. verläuft nach der Gleichung:

$$4C_6H_5CH_2.N{<}^{OH}_{NO} = \underset{\text{Bisnitrosylbenzyl.}}{(C_6H_5CH_2NO)_2} + 2C_6H_5.CH_2.OH + H_2O + N_2O_3 + 2N_2.$$

Das aus Nitroso-p-nitrobenzylhydroxylamin erhaltene *Bisnitrosyl-p-nitrobenzol*, $(C_6H_4NO_2.CH_2)_2(NO)_2$, ist ein weifses, undeutlich krystallinisches Pulver, das in den gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unl. ist; es schmilzt unscharf bei 135—140°. Es giebt keine normale Nitrosork. In verd. Natronlauge l. sich das fein zerriebene Präparat schon in der Kälte, u. leichter beim Erwärmen, und beim Sättigen der Lsg. mit CO_2 fällt ein Gemenge von 2 Körpern, die sich am besten durch Umkrystallisieren aus W., das mit etwas Natriumcarbonat versetzt ist, trennen lassen. Oberhalb 40° krystallisieren hauptsächlich Blättchen von *β-p-Nitrobenzaldoxim*, F. 173—175°, unterhalb mit Blättchen vermischte Nadeln von *α-p-Nibrobenzaldoxim*, F. 128—129°. Auch durch Kochen mit A. wird Bisnitrosylnitrobenzyl in der nämlichen Weise gespalten. Das *β-p-Nitrobenzaldoxim* geht beim Kochen mit Säuren, sowie wahrscheinlich auch beim Schmelzen glatt in die α-Verb. über. Der letzteren Molekulargewicht ist nach kryoskopischem Nachweis das der Formel $C_7H_6N_2O_3$ entsprechende. Mit HCl verbindet sich die β-Verb. nicht, durch Kochen der ä. Lsg. mit HCl entsteht die α-Verb. Die Acetylverb. der Nadeln vom F. 129° liefert bei Behandlung mit Natriumcarbonat und nachfolgende Digestion mit Kalilauge das unveränderte α-Oxim. Aus den Blättchen entsteht unter den gleichen Bedingungen p-Nitrobenzonitril, wodurch bewiesen ist, dafs die Blättchen in der That ein β-Oxim darstellen.

Behandelt man das α-Oxim mit Natriumäthylat und Benzylchlorid, so entsteht

der Sauerstoffäther *Benzyl-p-nitrobenzaldoxim*, $C_6H_4NO_2.CH : NOC_7H_7$, F. 117,5° bis 118,5°, der sich von dem früher (**91.** II. 118) beschriebenen Stickstoffäther durch die geringere Löslichkeit in h. A., die Krystallform und dadurch unterscheidet, daſs er nicht wie dieser durch Erwärmen mit verd. Säuren in Nitrobenzaldehyd u. β-Benzylhydroxylamin gespalten wird, sondern unverändert bleibt; er ist identisch mit dem aus Nitrobenzaldehyd und α-Benzylhydroxylamin dargestellten Ä. Bei der Ätherifizierung des β-Oxims mit Natriumäthylat und Benzylchlorid entsteht *Nitrobenzylisobenzaldoxim* und *Benzylisonitrobenzaldoxim*.

Wie das Nitroderivat giebt auch das nicht nitrierte Bisnitrosylbenzyl, mit Natronlauge und darauf mit CO_2 behandelt, 2 Oxime, α- und β-Benzaldoxim. Diese Darstellung ist zwar umständlich, man kann danach aber manche Oxime darstellen, die auf anderem Wege nicht erhalten werden können, wie z. B. das β-p-Nitrobenzaldoxim. Während die übrigen im freien Zustande minder stabilen β-Oxime der m- u. p-Reihe durch Überführung in das salzsaure Salz aus den α-Oximen entstehen, gelingt beim α-p-Nitrobenzaldoxim diese Umwandlung deshalb nicht, weil weder dieses, noch das β-Oxim sich mit HCl verbindet. (A. **263.** 339—60; Leipzig I. chem. Lab.)

Bodländer.

Roberto Schiff, *Epichloramin.* Epichlorhydrin reagiert leicht auf Ammoniak. Die von verschiedenen Autoren dabei erhaltenen Prodd. waren indessen meist siruprförmig, nur Fauconnier erhielt (**88.** 1093) eine krystallisierte Substanz, welche indessen kein einfaches Additionsprod. war, sondern eine tertiäre Base, welche von drei Mol. Epichlorhydrin oder von drei Mol. Epichloramin unter Elimination von zwei Mol. NH_3 abstammte, $(C_3H_5ClOH)_3N$. Um das Epichloramin zu erhalten, muſs man zunächst die Kondensation des Epichlorhydrins mit Acetessigester in Ggw. von alkoh. Ammoniak ausführen. Man mischt äquimolekulare Mengen von Epichlorhydrin u. Acetessigester u. überläſst, nachdem man einen Überschuſs von alkoh. Ammoniak zugesetzt, das Ganze der Ruhe während einiger Stunden. Man bemerkt dabei eine mäſsige Temperaturerhöhung. Sobald dieselbe nachläſst, wird etwas auf dem Wasserbade erwärmt u. schlieſslich mit W. versetzt, wobei ein farbloses, zu weiſsen Nadeln erstarrendes Öl herausfällt, welche bei 95° schmelzen u. die Zus. $C_9H_{16}NO_3Cl$ haben. Die Verb. entspricht der Vereinigung von 1 Mol. Acetessigester mit einem Molekül Epichlorhydrin u. einem Molekül NH_3 minus einem Molekül W. Die rationelle Formel der Verb. ist die beistehende, wobei es indessen zweifelhaft

$$\begin{array}{ll} CH_2N{=}C.CH_3 & \\ CHOH & CH_2 \\ CH_2Cl & COO.C_2H_5 \end{array}$$

ist, ob der N an das erste oder zweite C-Atom der Epichlorhydringruppe gebunden ist. Die Verb. ist sehr beständig u. läſst sich sogar über ihren F. bis auf 100—110° erwärmen, ohne daſs Zers. eintritt. Sie hat basische Eigenschaften, l. sich in Säuren u. wird aus dieser Lsg. unverändert durch Alkalien gefällt. Die Lsg. der Substanz in neutralen Mitteln (absol. A.) wird nicht mit Silbersalzen oder mit Pikrinsäure bei Ggw. von Na-Carbonat gefällt. Die salzsaure Lsg. giebt kein Chloroplatinat. Mit Essigsäureanhydrid entsteht kein Acetylderivat. Bei der Darst. der fraglichen Substanz muſs man längeres Erwärmen auf dem Wasserbade vermeiden, anderenfalls wird die Fl. etwas gelblich und setzt eine weiſse, vollständig unl. Substanz ab, deren Eigenschaften mit denen des Hemichlorhydramids von Reboul u. des Chlorhydrinimids von Claus übereinstimmen. Die Substanz des Vfs. scheint mit dem letzteren von der Formel $C_{12}H_{27}N_3Cl_2O_4$ identisch zu sein.

Löst man die Substanz $(C_3H_5ClOH)_3N$ in A. u. setzt eine alkoh. Lsg. von Oxalsäure hinzu, so entsteht ein in A. fast unl., in W. l. Nd., der bei 183—184° unter Entwickelung von CO_2 schm. Die Analyse ergab die Zus. des Epichloraminoxalates, $(C_3H_8NOCl)_2(COOH)_2$. Es hat also eine einfache Spaltung in Epichloramin, $CH_2.NH_2$ $-CHOH-CH_2Cl$, u. Acetessigester stattgefunden, dessen Ggw. sich auch in der

alkoh. Fl. nachweisen läfst. Auf analoge Weise kann man das Epichloraminchlorhydrat, $C_3H_8NOCl.HCl$, darstellen. Das freie Epichloramin ist ll. in W. u. scheidet sich nur in Spuren ab, wenn man die Salze mit konz. Kali behandelt. (Gz. **21.** 1 bis 6. 1/7.) SACHSSE.

E. Duvillier, *Über die Diäthylamidocapronsäure.* Zur Darstellung der Säure wurden 3 Mol. Diäthylamin mit 1 Mol. Normal-α-bromcapronsäure auf 100° erwärmt; die Säure wurde, um sie zu reinigen, in das *Kupfersalz* übergeführt, welches dunkelviolette Krystalle bildet und die Formel $[CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CHN(C_2H_5)_2.CO_2]_2Cu$ besitzt. Die *freie Säure* wurde durch Zers. des Kupfersalzes mittels H_2S und Einengen der Lsg. krystallisiert erhalten; sie ist sll. in W. u. A., unl. in Ä. Das *Chloroplatinat,* $[CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH\underset{HCl}{N}(C_2H_5)_2.CO_2H]_2PtCl_4 + H_2O$, bildet orangefarbene, monokline Säulen, ist sll. in W., l. in A., unl. in trockenem Ä. Sein Krystallw. verliert das Salz bei 110°. Das *Golddoppelsalz* ist wasserfrei, wl. in W., sll. in A., l. in Ä.

Neben der Diäthylamidocapronsäure bildet sich bei der Einw. von Diäthylamin auf Normal-α-bromcapronsäure *Oxycapronsäure,* deren Kupfersalz grün ist, u. deren Baryumsalz mit $^1/_2$ Mol. W. krystallisiert. (BPar [3] **6.** 90—92.) BODLÄNDER.

H. von der Kall, *Einwirkung von Senfölen und Isocyansäureäthern auf das Hydroxylamin.* Sowie NH_3 und Aminbasen mit Senfölen und Isocyansäureäthern Harnstoffderivate geben, tritt auch Hydroxylamin mit aromatischen Senfölen u. Isocyanaten zu analogen Verbb. zusammen. Beim Schütteln einer wss. Lsg. von Hydroxylamin mit Phenylsenföl entsteht *Phenyloxythioharnstoff,* $C_6H_5.NH.CS.NH.OH$, F. 108°; derselbe ist unl. in W., wl. in Ä., ll. in A. und Aceton, unl. in Bzl. und Lg. In k. Natronlauge l. sich der Körper unverändert, beim Kochen der Lsg. entstehen infolge S-Abscheidung Polysulfide und *Phenylcyanamid,* F. 47°. Auch beim Kochen mit A., W. u. s. w. tritt S-Abscheidung ein. Beim Kochen mit FEHLING'scher Lsg. wird Schwefelkupfer gefällt. Mit Phenylisocyanat tritt Hydroxylamin unter Bildung von 2 Verbb., *Phenyloxyharnstoff* und *Carbanilidophenyloxyharnstoff,* zusammen. Die erstgenannte Verb., $C_6H_5.NH.CO.NH.OH$, bildet sich, wenn ein grofser Überschufs von Hydroxylamin zugegen ist; sie schm. bei 140° unter Zers., ist in W. swl., in Ä. wl., in h. A. ll., in Natronlauge ist sie ll., u. FEHLING'sche Lsg. reduziert sie beim Erwärmen ziemlich stark. Bei Behandlung des Phenyloxyharnstoffes mit einem Überschufs von Phenylcyanat oder direkt aus Hydroxylamin und Phenylcyanat entsteht *Carbanilidophenyloxyharnstoff,* $C_6H_5.NH.CO.NHO.CO.NH.C_6H_5$, F. 178°; derselbe ist in Natronlauge unl., ebenso in Lg. und k. W., in Ä. und h. W. wl., in h. A., Bzl. und Chlf. ll. FEHLING'sche Lsg. reduziert der Harnstoff auch beim Kochen nicht.

Die aliphatischen Harnstoffabkömmlinge, welche durch Einw. von Hydroxylamin auf Senföle und Isocyansäureäther entstehen, sind so leicht zersetzlich, dafs ihre Isolierung nicht gelang. Auch die Darstellung des Oxythioharnstoffes aus dem rhodanwasserstoffsauren Hydroxylamin war nicht möglich, weil das Salz sich schon beim Eindampfen seiner wss. Lsg. heftig zers., wobei S, SO_2, Ammoniumsulfat, Ammoniumrhodanat u. amidosulfosaures Ammoniak entstehen. (A. **263.** 260—68; Würzburg, chem. Lab.) BODLÄNDER.

W. C. Matignon, *Parabansäure und Oxalursäure.* Die Verbrennungswärmen waren für Parabansäure I u. Oxalursäure II:

I. $C_3O_3N_2H_2$ fest $+ 2O_2 = 3CO_2 + N_2 + H_2O$ . . . . +212,7 Cal.
II. $C_3O_4N_2H_4$ fest $+ 2O_2 = 3CO_2 + N_2 + 2H_2O$ . . . +211 „.

Aus diesen Zahlen folgt als Bildungswärme 139,2 Cal. für die Parabansäure und 209,9 Cal. für die Oxalursäure. Die Lösungswärme der Parabansäure bei 20° u. mit

der Konzentration $^1/_{20}$ Mol. = 1 l ist —5,1 Cal. Hieraus folgt für die Bildung beider Ureïde aus Harnstoff u. Oxalsäure:

$$C_2O_4H_2 \text{ fest} + CON_2H_4 \text{ fest} = C_3O_2N_2H_2 \text{ fest} + 2H_2O \text{ fest} \ldots +2,2 \text{ Cal.}$$
$$C_2O_4H_2 \text{ fest} + CON_2H_4 \text{ fest} = C_3O_4N_2H_4 \text{ fest} + H_2O \text{ fest} \ldots +2,5 \text{ „.}$$

Die Bildung der Ureïde aus der Oxalsäure erfolgt also, wie die der Ureïde aus den normalen Säuren, nur unter schwachen thermischen Erscheinungen, die mit denen bei der Bildung der Amide unter denselben Bedingungen vergleichbar sind. Die Geringfügigkeit dieser Wärmeentwickelung macht die Unmöglichkeit des direkten Überganges der Oxalursäure in ihre Ureïde erklärlich.

Der Übergang von Parabansäure in Oxalsäure erfolgt nach:

$$\begin{matrix}CO-NH\\ |\\ CO-NH\end{matrix}\!>\!CO + H_2O \text{ fest} = \begin{matrix}COOH\\ |\\ CO.NH.CO.NH_2\end{matrix} \ldots\ldots +0,3 \text{ Cal.}$$

Die Einführung dieses Mol. W. in die Parabansäure, durch welche diese in eine Verb. von anderer Funktion umgewandelt wird, entspricht einer Arbeit, die vernachlässigt werden kann und von derselben Gröfse ist, wie die, welche dem Übergange einer Verb. in das Isomere von gleicher Funktion entspricht:

Die Unters. der Einw. von Kali in wachsender Anzahl von Molekülen auf die Säuren hat Vf. gezeigt, dafs Parabansäure und Oxalursäure in der Kälte u. mit der Konzentration $^1/_{20}$ Mol. auf das Liter gelöst, und bei der Konzentration von mindestens 6 Äq. Kali auf das Molekül Säure sich vollständig in einigen Minuten in neutrales Kalioxalat verwandeln. Die dabei von der Parabansäure entwickelte Wärme beträgt auf das Grammmolekül bezogen 24,3 Cal. Nimmt man an, dafs die Rk. folgende ist:

$$\begin{matrix}CO-NH\\ |\\ CO-NH\end{matrix}\!>\!CO \text{ fest} + 2KOH \text{ gel.} = \begin{matrix}COOK\\ |\\ COOK\end{matrix} \text{ gel.} + NH_2CONH_2 \text{ gelöst,}$$

und leitet man daraus die Bildungswärme der Parabansäure ab, so findet man für diese 138,7 Cal., die direkte Verbrennung hatte 139,2 Cal. gegeben.

Vf. hat das Kaliumoxalurat dargestellt, indem er Oxalursäure in der äquivalenten Menge Kali l. und dann die Fl. verdampfte. Die erhaltene Verb. ist verschieden von den beiden Oxaluraten, die Menschutkin und Strecker erhalten haben, sie krystallisiert in feinen prismatischen Nadeln, die sternförmig gruppiert sind. Die thermische Unters. ergab:

$$C_3O_4N_2H_4 \text{ fest} + KOH \text{ fest} = C_3O_4N_2H_3K \text{ fest} + H_2O + 30,2 \text{ Cal.}$$

(Cr. **113.** 198—200. [27/7.*].) Sachsse.

W. Kleeberg, *Über die Einwirkung des Formaldehyds auf Phenole.* Mit Phenol, Brenzcatechin, Resorcin u. Pyrogallol giebt Formaldehyd amorphe Prodd., die in A. unl. u. so schwer zu reinigen sind, dafs ihre Zus. nicht festgestellt werden konnte. Dagegen entstand aus *Gallussäure* u. *Formaldehyd* ein farbloses amorphes Prod., welches in Alkalien u. NH_3 ll. ist, u. mit Phenylhydrazin ein krystallinisches Salz der empirischen Formel $C_8H_6O_5.N_2H_3C_6H_5$ giebt, welche indes wahrscheinlich verdoppelt werden mufs. Aus der Lsg. des Hydrazinsalzes fällt die freie Säure durch verd. HCl amorph aus, der Nd. wird aber beim Kochen mit abs. A. krystallinisch und hat die Zus. $C_{16}H_{12}O_{10}$; er verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, u. ist in A., Aceton, Ä., Bzl., Eg. swl. Kocht man die Lsg. der Säure in NH_3 längere Zeit, so scheidet sich ein saures Ammonsalz der Formel $C_{16}H_{12}O_{10}.NH_3$ als schwach rötlich gefärbter, krystallinischer Nd. ab. (A. **263.** 283—86; Würzburg.) Bodl.

Eduard Fabini, *Das Phenerythren.* Vf. teilt in einer vorläufigen Notiz mit, dafs das Phenerythren (**91.** I. 619. 365. 401. 448) trotz der von anderer Seite kund-

gegebenen Zweifel N-haltig sei, da die LASSAIGNE'sche Probe positiv ausfiel. Näheres über die Zus. der Verb. will Vf. bald publizieren. (ApZ. **6**. 391. 18/7. Jassi.)

PROSKAUER.

Ch. Er. Guignet, *Umwandlung der Gallussäure und des Tannins in Benzoësäure.* Man bringt in einen Ballon ein Gemenge von Ammoniak und pulverförmigem Zink und erhitzt. Sobald die Entwickelung von Wasserstoff recht regelmäßig ist, setzt man nach u. nach eine warme Lsg. von Gallussäure hinzu. Die Fl. färbt sich nicht merkbar, und nach einigen Stunden bei 60° ist die Gallussäure, $C_{14}H_6O_{10}$, zuerst in Salicylsäure, $C_{14}H_6O_6$, dann in Benzoësäure, $C_{14}H_6O_4$, umgewandelt. Dasselbe Resultat erhält man, wenn man Gallussäure mit Zink u. verd. Schwefelsäure erhitzt. Auch das Tannin verwandelt sich unter diesen Bedingungen zuerst in Gallussäure, dann in Benzoësäure. (Cr. **113**. 200—1. [27/7*.].)

SACHSSE.

Ad. Claus und **W. Neukranz**, *XCI. Über die Oxydation der gemischten fettaromatischen Ketone durch Kaliumpermanganat-Kali.* Entgegen den früheren Resultaten von CLAUS fand GLÜCKSMANN, dafs die direkte Oxydation des Acetophenons zu Phenylglyoxylsäure durch alkal. Permanganatlsg. gelingt, und wird der günstige Verlauf der Rk. der alkal. Lsg. und der guten Eiskühlung zugeschrieben, was nach Vff. nicht zutrifft. Vff. arbeiteten früher mit derselben Menge freien Ätzkalis und unter denselben Temperaturverhältnissen, und wurde immer die ganze Menge des freien Alkalis von vornherein mit dem zu oxydierenden Keton gemischt u. zu dieser Mischung die neutrale Lsg. des Kaliumpermanganats gegeben, während GLÜCKSMANN Kali und Kaliumpermanganat zusammen in W. auflöst und diese alkal. Mischlösung dem nur mit etwas W. emulsierten Keton in kleinen Portionen zufliefsen läfst. Die Anwendung der GLÜCKSMANN'schen Vorschrift aufser auf Acetophenon auch auf andere aromatische Methylketone: p-Tolylmethylketon, o-Xylylmethylketon u. o-Cymylmethylketon, bei welchen die Oxydation mit $KMnO_4$ bisher nicht gelungen war, führte nach Vff. in allen Fällen in guter Ausbeute zu den zugehörigen α-Ketoncarbonsäuren. Wichtig hierbei ist, dafs das Alkali zugleich im Gemisch mit dem Kaliumpermanganat in Lsg. zur Rk. gebracht werde, während die Menge des freien Alkali von einer bestimmten Grenze an, sowie die Konzentration der Lsgg. und die Temperatur nicht von gleicher Bedeutung sind. Eiskühlung erscheint als unnötig u. kann sogar nachteilig wirken. — Versuch mit bester Ausbeute: 12 g Acetophenon wurden mit 200 ccm Wasser von gewöhnlicher Temperatur geschüttelt und zu dieser Emulsion eine auf ca. 70° erhitzte wss. Lsg. (200 ccm W.) von 32 g Permanganat u. 12 g Kalihydrat in 5—6 Portionen rasch aufeinander, sowie Entfärbung der Reaktionsmasse erfolgt war, zur Einw. gebracht. (Umsetzungsdauer noch nicht $^1/_2$ Stunde; Ausbeute: über 7 g Phenylglyoxylsäure.) Auf diese Weise erhält man aus p-Tolylmethylketon 70% der theoretischen Ausbeute an p-Tolylglyoxylsäure. Für die glatte Oxydation des Ketonalkyls zur Carboxylgruppe u. für die Beständigkeit der sich so ableitenden α-Ketoncarbonsäuren — wenigstens oxydierenden Einwirkungen gegenüber — ist das Vorhandensein eines Alkylrestes am Benzolkern in Orthostellung zur Ketonbindung von mafsgebendem Einflufs. — Bei Anwendung der GLÜCKSMANN'schen Form der Permanganatoxydation zur Darst. derjenigen α-Ketoncarbonsäuren, welche auch unter anderen Bedingungen leicht gewonnen werden können, scheint ein wesentlicher Unterschied nicht zu bestehen, so z. B. bei der Oxydation der Naphtylmethylketone und der entsprechenden gemischten aromatischen Äthyl-, Propyl- u. Isopropylketone. — Es besteht nach den Unterss. nur für jene wenigen fettaromatischen Ketone, in denen am Benzolkern von den Orthostellungen zur Ketonbindung keine durch Alkyl gebunden ist, hinsichtlich der Oxydation ein scharfer Unterschied, in welcher Anordnung Ätzkali und Kaliumpermanganat zur Einw. kommen. — Das fertige Gemisch aus Ätzkali u. $KMnO_4$ bezeichnen Vff. mit Kaliumpermanganat-Kali

ohne einstweilen hiermit die Vorstellung einer von der Struktur des neutralen Kaliumpermanganats verschiedenen Konstitution für die alkal. Lsg. zu verbinden. (Jpr. [2.] **44.** 77—85. 30/6. [Mai.] Freiburg i/B. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

A. Claus u. **R. Wehr**, *XCII. Zur Kenntnis der p-Tolylessigsäure.* Die zuerst von RADZISZEWSKI (B. **15.** 1744) dargestellte p-Tolylessigsäure wird bequem vom p-Tolylmethylketon (B. **19.** 230) aus mittels der WILLGERODT'schen Rk.: „die Umsetzung aromatischer Methylketone mit Schwefelammonium zu aromatischen Acetamiden" erhalten. Dieses geschieht durch Erhitzen (250°; ca. 5—6 Stunden) im Rohr von Aceto-p-toluon (K. 222°) mit einem Überschufs gesättigter Schwefelammoniumlsg. und etwa 40% (vom Gewicht des Ketons) Schwefelpulver und Verseifen des gebildeten p-Tolylacetamids (F. 185°, farblose Blättchen, resp. Nadeln aus sd. W.) (1 Tl.) mit Kalihydrat (1 Tl.) u. W. (10—20 Tle.) (Kochen; 6—8 Stunden). Die durch Ansäuern ausgefällte *p-Tolylessigsäure* (F. 92° statt nach KROSEBERG F. 74°, farblose Nädelchen oder Blättchen, aus sd. W., ll. in sd. W., A., Ä., Chlf.; wl. in k. W.) liefs sich nicht oxydieren, ohne dafs gleichzeitig der Essigsäurerest eine Veränderung erlitt, wobei als Prodd. p-Toluylsäure u. mehr oder weniger Terephtalsäure auftraten. Die Nitrierung der p-Tolylessigsäure darf nur bei niedriger Temperatur geschehen, da sonst durch nebenherlaufende Oxydation hauptsächlich Nitroderivate der p-Toluylsäure resultieren. Nitrokörper: 1. m-Nitro-p-tolylessigsäure, $C_6H_3(CH_2.CO_2H)^1(NO_2)^3(CH_3)^4$ (F. 102°, farblose, glasglänzende Nadeln aus sd. W.; wl. in k. W., ll. in A., Ä., CS_2 etc.); erhalten mittels rauchender HNO_3 (D. 1,52) bei gewöhnlicher Temperatur, giebt in W. ll. Salze der Alkalien und alkal. Erden; wird glatt zu m-Nitro-p-toluylsäure (F. 189°) oxydiert. 2. Di-m-dinitro-p-tolylessigsäure, $C_6H_2(CH_2CO_2H)^1(NO_2)_2^{3.5}(CH_3)^4$ (F. 158°, farblose, seidenartig glänzende Nadeln, l. in h. W., ll. in A., Ä., Chlf., CS_2), erhalten mittels eines Gemisches von rauchender Salpetersäure mit dem doppelten Gewicht Schwefelsäurehydrat bei nicht über 10°, liefert etwas weniger l. Salze als die Mononitrosäure, giebt bei der Oxydation m-m-Dinitro-p-toluylsäure, $(CH_3)^4.C_6H_2(NO_2)_2^{3.5}(CO_2H)^1$ (F. 158°). — Aus der Bildung von m-Nitroverbb. in beiden Fällen ergiebt sich, dafs der Acetoylrest ($CH_2.CO_2H$) wie ein Alkylrest orientiert, u. dafs die Orientierung durch den Methylrest die dominierende über die durch den Acetoylrest ist, wodurch der Einflufs des Carboxylgehaltes des letzteren sich zeigt. — Im Dunkeln wirkt Brom bei gewöhnlicher Temperatur fast nicht auf p-Tolylessigsäure ein, dagegen im direkten Sonnenlichte, wobei bei Anwendung der molekularen Menge Brom, des 30fachen Gewichtes W. die in etwas Eg. gelöste Säure p-Tolylbromessigsäure, $(CH_3)^4.C_6H_4.(CHBr.CO_2H)^1$ (F. 125°, farblose Nadeln, ll. in A., Ä., Chlf. etc., wl. in k. Wasser) liefert. Die Salze des letzteren, z. B. das Ba-Salz $(C_9H_8BrO_2)_2Ba + 3H_2O$ (farblose Blättchen, ll. in h. W.), krystallisieren meist gut. (Jpr. [2.] **44.** 85—95. 30/6. [Juni.] Freiburg. i/B. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Eug. Lellmann u. **Herm. Grofs**, *Über die Affinitätsgröfsen der Basen.* Nach der früher angegebenen spektrophotometrischen Methode (**89.** II. 866 u. **91.** I. 525) haben die Vff. ihre Untersuchungen darüber fortgesetzt, wie sich die Basen gegen salzsaures Dimethylamidoazobenzol (Buttergelb) verhalten, d. h. wieviel von der HCl an die zugefügte Base geht, u. wieviel beim Buttergelb bleibt. Die Zahl *k*, deren Quadrat das Verhältnis $\frac{\text{salzsaures Buttergelb} \times \text{Base}}{\text{salzsaure Base} \times \text{Buttergelb}}$ ausdrückt, bleibt gemäfs dem GULDBERG-WAAGE'schen Gesetz bei verschiedenen Konzentrationen der folgenden Basen konstant, nämlich beim *α-Naphtylamin*, *β-Naphtylamin*, *m-Chloranilin*, *Tetrahydrochinolin*; dagegen nehmen die Werte von *k* bei der (als Basen wirksamen) *p-* u. *o-Amidobenzoësäure*, dem *m-Nitroanilin* u. dem *Thiohydantoin* mit fallender Konzentration erheblich ab, beim Thiohydantoin z. B. von 0,06165 bei 1 mg-Äquivalent im Liter auf 0,02904 bei 0,4 mg-Äquivalent im Liter. Die Basen werden also bei

steigender Verdünnung stärker. Liefs man die Konzentration steigen, so trat Konstanz der Werte *k* ein, bei Thiohydantoin zwischen 4 u. 20 mg-Äquivalente im Liter, bei der o-Amidobenzoësäure zwischen 4,8 und 8 mg-Äquivalenten im Liter, bei der p-Amidobenzoësäure zwischen 4 und 16 mg-Äquivalenten im Liter. Dieses Stärkerwerden der Basen bei zunehmender Verdünnung erklären die Vff. dadurch, daſs die negativen Atome in verdünnterer Lsg. sich weiter vom Stickstoff u. der damit verbundenen HCl entfernen u. deshalb auf letztere keine so stark abstoſsende Wirkung ausüben können. Da die 3 Amidobenzoësäuren auch als Säuren nach Ostwald mit steigender Verdünnung stärker werden, so findet die Annahme, daſs beide Erscheinungen durch eine stärkere Entfernung der Amido- von den Carboxylgruppen erklärt werden, auch hierin eine Stütze.

Um *k* mit steigender Stärke der Basen steigen zu lassen, werden von jetzt an damit nicht mehr die Werthe:

$$\sqrt{\frac{\text{salzsaures Buttergelb} \times \text{Base}}{\text{salzsaure Base} \times \text{Buttergelb}}},$$

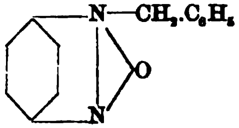
sondern die reziproken: $\sqrt{\frac{\text{salzsaure Base} \times \text{Buttergelb}}{\text{salzsaures Buttergelb} \times \text{Base}}}$ bezeichnet. Für das Anilin ist dann der entsprechende Wert 63,99, u. in der folgenden Tabelle sind auf den Wert für Anilin = 1 gesetzt die Werte für *k* der anderen Basen bezogen:

p-Amidobenzoësäure	0,179	o-Amidophenol	1,08
m-Chloranilin	0,307	Tetrahydrochinolin	1,17
p-Chloranilin	0,436	Pyridin	1,18
α-Naphtylamin	0,462	Dimethylanilin	1,56
β-Naphtylamin	0,605	p-Toluidin	1,58
m-Amidophenol	0,735	Chinaldin	1,68
Chinolin	0,761	p-Amidophenol	2,29
o-Toluidin	0,861	α-Picolin	2,68
Anilin	1,00	Hydroxylamin	3,32
		Ammoniak	52,1 (?)

Untersuchungen über die Affinitätsgröſse der Säuren werden mit m-Oxyanthrachinon als Indikator angestellt werden. (A. **263**. 286—99; Tübingen.) Bodl.

Walther Böddinghaus, *Untersuchungen über Nitrobasen. 1. Über p-Nitrosobenzylanilin und -toluidin.* (Vergl. Fischer u. Hepp, **90**. I. 427). Läſst man alkoh. HCl bei Erwärmung auf 60° auf eine Amylnitrit enthaltende alkoh. Lsg. von Benzylanilin wirken, so entsteht *salzsaures p-Nitrosobenzylanilin*. Die Base, Formel I, bildet prächtig grüne Krystallblättchen mit blauem Reflex u. hat F. 129°. In der Kälte entsteht nur wenig p-Nitrosobenzylanilin, sondern hauptsächlich das isomere *Benzylphenylnitrosamin*, F. 57°. Durch H_2S wird das p-Nitrosobenzylanilin in NH_3 haltiger alkoh. Lsg. zu *Benzyl-p-phenylendiamin*, Formel II, reduziert; dieselbe schmilzt bei 30°. Salpetrige Säure verwandelt das in H_2SO_4 gelöste p-Nitrosobenzylanilin unter Ersatz von Imidwasserstoff durch eine zweite Nitrosogruppe in das bei 77° schm. *p-Nitrosophenylbenzylnitrosamin*, Formel III. Durch Hydroxylamin entsteht aus p-Nitrosobenzylanilin *Chinondioxim*, $C_6H_4<\begin{matrix}N.OH\\ \vert \\ N.OH\end{matrix}$, identisch mit dem von Nietzki u. Kehrmann (**87**. 513) dargestellten Körper. Hierdurch ist die p-Stellung der Nitrosogruppe im p-Nitrosobenzylanilin bewiesen. Beim Kochen des p-Nitrosobenzylanilins mit Natronlauge tritt nicht einfache Spaltung in Benzylamin u. p-Nitrosophenol ein, sondern ein Teil des letzteren reduziert sich zu p-Amidophenol u. oxydiert dabei das Benzylamin zu Bittermandelöl u. NH_3.

I



II

$C_6H_4<{N<{CH_2.C_6H_5 \atop H} \atop NH_2}$

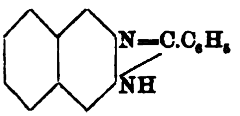
III

$C_6H_4<{N(NO)—CH_2.C_6H_5 \atop N}>O$.

Analog der Bildung des p-Nitrosobenzylanilins ist die des *p-Nitrosobenzyl-o-toluidins* (F. 115°) aus Benzyl-o-toluidin, Amylnitrit u. alkoh. HCl. Durch H_2S in NH_3 enthaltender alkoh. Lsg. wird es zu *Benzyl-o-methyl-p-phenylendiamin* reduziert, durch Natronlauge wird es gespalten in Bittermandelöl, NH_3, p-Nitroso-o-kresol und p-Amido-o-kresol. Aus m-Benzyltoluidin, K. 300°, Amylnitrit u. alkoh. HCl wurde *p-Nitrosobenzyl-m-toluidin*, F. 121°, aus Benzylmethylanilin *p-Nitrosobenzylmethylanilin*, F. 56°, erhalten. Bei der Verseifung des letzteren durch Natronlauge bildet sich eine geringe Menge Bittermandelöl, und als Hauptprodukt *Benzylmethylamin*, K. 184°, dessen salzsaures Salz bei 177° schm. (A. **263**. 300—13. Erlangen. Lab. v. O. Fischer.)

Bodländer.

Alexander Koll, *Untersuchungen über Nitrosobasen. 2. Über das aus β-Benzylnaphtylamin durch salpetrige Säure entstehende α-β-Benzenylnaphtylendiamin.* Ebenso wie Amylnitrit u. alkoh. HCl mit β-Äthylnaphtylamin α-β-Äthenylnaphtylendiamin geben, wirken sie auf β-Benzylnaphtylamin unter Entstehung von *α-β-Benzenylnaphtylendiamin*:



es sind farblose Nadeln vom F. 214°. Aus Methylalkohol krystallisiert der Körper mit $^1/_2$ Mol. Methylalkohol in schönen, farblosen Tafeln oder Säulen. (A. **263**. 313—15. Erlangen. Lab. von O. Fischer.)

Bodländer.

Karl Menton, *Untersuchungen über Nitrosobasen. 3. Über das 1,2,3-o-Xylidin.* Um aus 1,2,3-o-Xylidin ein einfach zusammengesetztes Indulin zu erhalten (vergl. Fischer u. Hepp, **90**. I. 996), wurden p-Nitrosomethylxylidin u. verwandte Körper dargestellt u. näher untersucht. In der Absicht, zu sekundären Basen zu gelangen, ließ der Vf. nach der von Hepp angegebenen Methode auf die Natriumacetylverb. des o-Xylidins Methyljodid einwirken u. erhielt *Acetylmethyl-o-xylidin*, $C_6H_3.CH_3.CH_3.N<{CH_3 \atop CO.CH_3}$, F. 75°, welches aber weder durch alkoh. Kalilauge, noch durch konz. HCl selbst nicht unter Druck verseifbar war u. erst durch ein Gemisch von gleichen Teilen konz. H_2SO_4 mit W. langsam in Essigsäure u. *Methyl-o-xylidin* gespalten werden konnte. Das Platindoppelsalz des Acetylderivates hat die Formel:

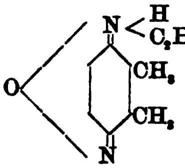
$$[C_6H_3(CH_3)_2N<{CH_3 \atop CO.CH_3}HCl]_2PtCl_4,$$

das bei 173° schmelzende Golddoppelsalz die Formel:

$$\left[C_6H_3(CH_3)_2N<{CH_3 \atop CO.CH_3}\right]_2HCl.AuCl_3.$$

Das Methyl-o-xylidin, $C_6H_3(CH_3)_2.NH.CH_3$, ist ein bei 222—223° sd. blaßgelbes Öl, das sich in verd. Säuren leicht auflöst. Sein salzsaures, schwefelsaures u. das Platindoppelsalz wurden dargestellt. Die salzsaure Lsg. wurde durch Versetzen mit Natriumnitrit in Nitrosamin übergeführt, welches, mit alkoh. HCl behandelt, sich in *p-Nitrosomethyl-o-xylidin* umlagerte. Die freie Base bildet Krystallnadeln von grüner Farbe u. lebhaftem Stahlglanze, hat F. 160—161° u. ist in W. wl., in A. u. Bzl. ll. mit grüner Farbe. Die Formel ist $NO.C_6H_2(CH_3)_2NH.CH_3$.

Fast noch schwerer verseifbar als das Acetylmethyl-o-xylidin st das *Acetyläthyl-o-xylidin;* es ist ein gelbliches Öl vom K. 268°, welches auch bei —18° noch nicht fest wird. Durch 50%ige H_2SO_4 wurde es noch nach 25 Stunden nicht vollständig verseift; das entstandene *Äthyl-o-xylidin* ist ein bei 226—228° sd. Öl u. giebt sll. Salze. Das daraus hergestellte *p-Nitrosoäthyl-o-xylidin*:



bildet Blättchen, die aus grünen Nadeln zusammengesetzt sind u. einen sehr schönen blauen Reflex besitzen; es schm. bei 123—124°.

Um auch eine tertiäre Nitrosobase des o-Xylidins auf ihre Fähigkeit, Induline zu bilden, untersuchen zu können, wurde o-Xylidin mit Methylalkohol erhitzt. Es bildete sich dabei aber nur wenig Dimethylxylidin, sondern überwiegend Monomethylxylidin, welches mit HNO_2 ein Nitrosamin gab, das sich durch alkoh. HCl umlagerte, also nicht die Methylgruppe im Benzolkerne enthalten haben kann. Diese Monomethylbase wurde durch Behandlung mit Jodmethyl in das *Trimethylxylidinammoniumjodid*, $C_6H_3(CH_3)_2N(CH_3)_3J$, umgewandelt, welches sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, in Jodmethyl und *Dimethylxylidin* zersetzt. Letzteres ist ein Öl vom K. 199—200°, das sich durch HNO_2 gar nicht angreifen läfst, wiewohl die p-Stellung zur Amidogruppe im Benzolkerne unbesetzt ist. Es war also nicht möglich, eine tertiäre Nitrobase für die Indulingewinnung zu bereiten.

Zur Darst. von Indulinen schienen auch Azokörper geeignet zu sein, u. ein solcher, das *Benzolazo-o-xylidin*, $C_6H_5.N:N.C_6H_2(CH_3)_2NH_2$, wurde aus Diazobenzolchlorid u. o-Xylidin erhalten; rotgelbe Krystalle vom K. 98°; das salzsaure Salz ist ein dunkelviolettes, krystallinisches Pulver, das Lösungsmitteln eine sehr schöne feurige rote Farbe erteilt.

Die Versuche, durch Erhitzen des salzsauren Nitrosoäthyl- oder -methyl-o-xylidins mit Anilin u. Anilinchlorhydrat ein rotes *Indulin* zu isolieren, gelangen nicht. Es trat allerdings die Farbstoffbildung ein, aber krystallinische Prodd. konnten nicht dargestellt werden. Bei Erhitzung von salzsaurem Benzolazoxylidin mit Anilin auf 150° trat Farbstoffbildung erst bei 130° ein. Bei dem Überdestillieren des Anilins sammelte sich über dem harzartigen Reaktionsprod. intensiv rot gefärbtes W. an, aus welchem nach dem Ansäuern mit HCl u. Aussalzen mit Chlornatrium sich *salzsaures Dimethylsafranin*, $C_{20}N_4H_{19}Cl$, als krystallinisches rotes Pulver abscheidet, das sich in W. u. A. mit rosaroter Farbe löst; die alkoh. Lsg. besitzt braungelbe Fluoreszenz. (A. **263**. 316—39. Erlangen. Lab. v. O. Fischer.) Bodländer.

Gustav Heller, *Einwirkung von Kohlenoxysulfid, Phosgen und Chlorkohlensäureester auf Phenylhydrazin.* Beim Leiten von Kohlenoxysulfid in eine ätherische Lsg. von Phenylhydrazin entsteht *phenylsemisulfocarbazinsaures Phenylhydrazin*:

$$CO<{NH.NH.C_6H_5 \atop S.NH_3.NH.C_6H_5} \text{ oder weniger wahrscheinlich } CS<{NH.NH.C_6H_5 \atop O.NH_3.NH.C_6H_5},$$

weifse, in W. wl. Krystalle vom F. 82—84° unter Zers. Fehling'sche Fl. fällt aus der alkoh. Lsg. eine braune Kupferverb., welche beim Kochen reduziert wird. In warmem alkoh. NH_3 l. sich der Körper u. beim Erkalten krystallisiert das *Ammonsalz der Phenylsemisulfocarbazinsäure.* Erhitzt man phenylsemisulfocarbazinsaures Phenylhydrazin in geschlossenen Gefäfsen auf 100°, so entstehen Harnstoff, Diphenylharnstoff, *Diphenylcarbazid*, $CO<{NH.NH.C_6H_5 \atop NH.NH.C_6H_5}$, F. 163°, Anilin, Schwefelwasserstoff u. NH_3; durch die Spaltung wird es wahrscheinlich gemacht, dafs eine CO-Gruppe u. nicht eine CS-Gruppe zugegen ist. Beim Kochen von Diphenylcarbazid mit Kalilauge werden zwei Atome Wasserstoff eliminiert u. es entsteht *Diphenylcarbazon*,

$CO<{N:N.C_6H_5 \atop NH.NH.C_6H_5}$, F. 157°. Es gelang nicht, auch die beiden anderen Imidwasserstoffatome durch Erhitzen mit Braunstein zu eliminieren, vielmehr bildete sich dabei die Manganverb. des Carbazons. Durch Reduktion des Carbazons mit Zinkstaub u. Natronlauge wird es in das Carbazid zurückverwandelt.

Phosgen reagiert mit Phenylhydrazin sehr energisch u. es entsteht in sehr guter Ausbeute *Diphenylcarbazid*, welches mit dem oben beschriebenen identisch ist. Thiophosgen giebt mit Phenylhydrazin *Diphenylsulfocarbazid*.

Mit *Chlorkohlensäureäthylester* tritt Phenylhydrazin unter Abscheidung von salzsaurem Phenylhydrazin u. Bildung von *Phenylcarbazinsäureäthylester*, F. 86—87°, $C_6H_5.NH.NH.CO_2.C_2H_5$, zusammen. Bei dessen Oxydation durch Quecksilberoxyd in Chlf.-Lsg. entsteht in sehr kleiner Menge wahrscheinlich *Phenylazocarbonsäureester*, $C_6H_5.N:N.CO_2.C_2H_5$, welcher kein Reduktionsvermögen besitzt, während der Phenylcarbazinsäureester Fehling'sche Lsg. schon bei gelinder Erwärmung reduziert. Mit Anilin reagiert der Carbazinsäureester bei 210—215° unter Austritt von A. und Entstehung des von Freund auf anderem Wege dargestellten *Diphenylsemicarbazids*, $CO<{NH.C_6H_5 \atop N_2H_2.C_6H_5}$, F. 172—173°. Mit Essigsäureanhydrid giebt der Carbazinsäureester den *Acetylphenylcarbazinsäureester*, $C_6H_5.N_2H(CO.CH_3)CO_2.C_2H_5$, F. 102—103°, der Fehling'sche Lsg. nicht reduziert. Beim Erhitzen des Carbazinsäureesters im Ölbade auf 230—240° wird A. abgespalten u. es entsteht *Diphenylurazin*, F. 264°, welchem aber nicht die ihm von Pinner beigelegte Formel $\begin{array}{l} C_6H_5.N.NH.CO \\ C_6H_5.N.CO.NH \end{array}$, sondern die symmetrische Formel $\begin{array}{l} C_6H_5.N—NH—CO \\ \quad\;\; CO—NH—N.C_6H_5 \end{array}$ zukommt. — *Phenylcarbazinsäuremethylester*, $C_6H_5.NH.NH.CO_2.CH_3$, F. 115—117°, entsteht aus Chlorkohlensäuremethylester u. Phenylhydrazin. (A. **263**. 269—83. Würzburg. Chem. Lab.) Bodl.

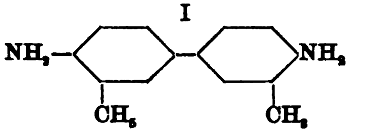
Max Marx, *Über die Reduktion von Trimethylgallamid u. über Acetylgallamide.* Die Rk., wonach das Benzamid durch Natriumamalgam in Benzylalkohol übergeführt wird (Hutchinson, **91**. I. 404), wollte der Vf. zur Darst. des Alkohols der Gallussäure aus Gallamid benutzen, was aber nicht gelang. Wohl aber war es möglich, das Trimethylgallamid in Trimethylgallusalkohol überzuführen. *Trimethylgallamid*, $(CH_3O)_3.C_6H_2.CONH_2$, wurde aus Gallamid und Jodmethyl in einer Lsg. von acetonfreiem Methylalkohol auf Zufügung einer methylalkoholischen Lösung von Kali erhalten. Es bildet weiße, verfilzte, seideglänzende Säulen vom F. 176—177°, ist wl. in W., l. in Ä., A. u. Chlf. Durch Kochen mit Natronlauge entsteht daraus die *Trimethylgallussäure*, $C_6H_2(OCH_3)_3CO_2H$, F. 168—170°. Wird bei Behandlung von Trimethylgallamid mit Natriumamalgam die Fl. durch häufigen Zusatz von H_2SO_4 stark sauer erhalten, so entsteht als Hauptprod. *Trimethylgallusalkohol*, $C_6H_2(CH_3O)_3CH_2OH$; es ist ein schwachgelbliches Öl vom K_{25}. 228°, in A., Ä. u. Bzl. sll., in k. W. wl., in w. W. zl. Es reduziert Fehling'sche Lösung nicht u. färbt in kleinen Mengen, in konz. H_2SO_4 gelöst, dieselbe tiefrot. — Wenn bei der Reduktion des Trimethylgallamids die Rk. der Lsg. alkalisch ist, so entstehen eine braune amorphe M. u. ein hellgelbes, zähes Harz; bei schwach saurer Rk. überwiegt die Bildung von *Hexamethoxybenzil*, $C_6H_2(CH_3O)_3CO.CO.C_6H_2(CH_3O)_3$. Es ist dem Benzil sehr ähnlich, bildet gelbe, seidenglänzende Nadeln vom F. 189°, ist unl. in W. u. in Alkalien, wl. in k. A., ll. in w. A., Ä., Chlf., Bzl., Eg. Beim Kochen mit Kalilauge entsteht daraus *Hexamethoxybenzilsäure*, ${C_6H_2(OCH_3)_3 \atop C_6H_2(OCH_3)_3}>COH.CO_2H$, farblose, lange Nadeln vom F. 175° unter Zers., ll. in A., Ä., Bzl., wl. in W., l. in Alkalien. Bei Reduktion des Benzils durch Zinkstaub und Essigsäure wird dasselbe in *Hexamethoxydesoxybenzoin*, $(CH_3O)_3.C_6H_2.CO.CH_2.C_6H_2(OCH_3)_3$, verwandelt, welches aus 30%-igem A.

umkrystallisiert, farblose Nadeln vom F. 61—62° bildet; es ist unl. in W. und in Alkalien, ll. in A., Ä. u. Chlf. — Neben dem Hexamethoxybenzil entsteht bei der Reduktion des Trimethylgallamids ein Körper vom F. 217° in kleiner Menge, der wahrscheinlich *Hydrobenzoin* ist.

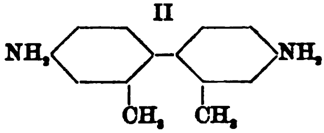
Durch Erhitzen von 10 g Gallamid mit 50 g Essigsäureanhydrid, Abkühlen und Reiben des Gefäfses mit dem Glasstabe trat eine Ausscheidung von Krystallen ein, die, aus A. umkrystallisiert, weifse, glänzende Säulen vom F. 210° bilden. Die entstandene Substanz ist wahrscheinlich *Tetracetylgallamid*; sie ist in W. u. Ä. unl., in A., Bzl., Sn, Eg. wl. Aus der Mutterlauge des Tetracetylderivates wurde *Triacetylgallamid* in farblosen, schräg abgestumpften Säulen vom F. 163° gewonnen; es ist wl. in W., l. in A., unl. in Ä. Mit Eisenchlorid giebt es ebensowenig wie das Tetracetylderivat eine Farbenrk. (A. **263**. 249—59. Würzburg.) BODLÄNDER.

R. Brasch u. **G. Freyss**, *Zur Kenntnis der Benzidinfarbstoffe.* Die Benzidinbasen, in welchen Wasserstoffatome in m-Stellung zur Diphenylbindung durch Alkoholradikale etc. ersetzt sind, wie z. B. bei o-Tolidin (I), liefern, wie das Benzidin selbst, substantive Baumwollenfarbstoffe, jene dagegen mit Substitution in o-Stellung nur Wollfarbstoffe, z. B. m-Tolidin (II).

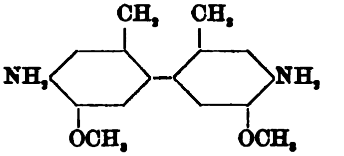
I



II

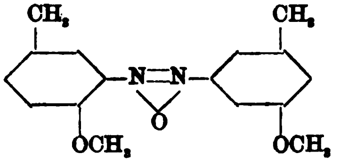


Bei Substitution von Wasserstoffatomen in m- sowohl wie in o-Stellung durch Alkoholradikale liefern die Basen schlechtziehende Farbstoffe. Sind zwei derartige Wasserstoffatome durch Methoxylgruppen ersetzt, so wird die Affinität zur Baumwolle etwas vermindert, aber nicht aufgehoben. Befindet sich Methoxyl in m- und Methyl in o-Stellung zur Diphenylbindung, so dafs die Base:

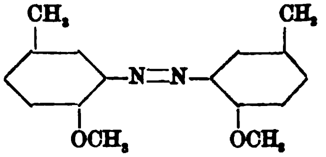


resultiert, so zeigen (nach Vff.) die daraus erhaltenen Azofarbstoffe, dafs die Affinität zur vegetabilischen Faser fast vollständig verschwunden ist. Letztere Base wird aus m-Nitro-p-kresolmethyläther (s. u.) leicht gewonnen. Verbindungen: 1. m-Nitro-p-kresol, $C_6H_3(CH_3)^1(NO_2)^3(OH)^4$ (F. 36,5°, hellgelbes, schnell erstarrendes Öl), erhalten durch Nitrieren und Diazotieren (Temperatur nicht über +10°) von p-Toluidin und Trennen von dem schwerer flüchtigen Dinitrokresol und Harz mittels Wasserdampf. 2. m-Nitrokresol-p-methyläther, $C_6H_3(CH_3)^1(NO_2)^3(OCH_3)^4$ (fast farbloses Öl, unl. in W.), aus dem Silbersalz des Nitrokresols und CH_3J. 3. Dinitrokresol, $C_6H_2(CH_3)^1(NO_2)_2^{3,5}(OH)^4$ (F. 85°). 4. *Azoxy-p-kresolmethyläther* (III) (F. 148—149°, schwefelgelbe Prismen aus Methylalkohol, ll. in Bzl., Eg., A.), erhalten beim Erwärmen (48 Stunden, Wasserbad) des m-Nitrokresolmethyläthers in methylalkoh. Lsg. mit der theoretischen Menge Natriummethylat, geht bei weiterer Reduktion mit Natriumamalgam (5%ig) in den *Azo-p-kresolmethyläther* (IV) (F. 178°, scharlachrote Prismen aus Bzl. u. Toluol) über.

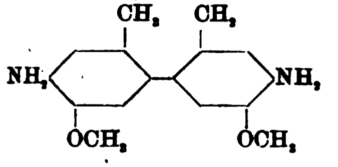
III



IV



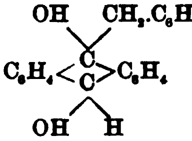
Letzterer Körper entsteht auch a. direkt durch Reduktion des m-Nitrokresolmethyläthers in methylalkoh. Lsg. mit überschüssigem Natriumamalgam oder der berechneten Menge von Zinnoxydulnatron, b. durch Kopulieren des diazotierten Amidokresolmethyläthers mit Parakresol und Ätherifizieren des so erhaltenen Oxyazokörpers. — Der Azo-p-kresolmethyläther wird in heifser salzsauer Lsg. durch Zinnchlorürlsg. zu dem Chlorhydrat der Benzidinbase reduziert und umgelagert, aus dessen wss. Lsg. durch Ammoniak *o-Dimethoxyl-m-dimethylbenzidin*:



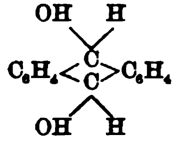
(F. 156—157°, silberglänzende, weifse Blättchen aus verd. A., ll. in A., wl. in W.) ausgeschieden wird. Letzteres liefert diazotiert und mit Phenolen und Aminen kopuliert Tetrazofarbstoffe, die sich auf ungebeizter Baumwolle fast nicht fixieren. Mit R-Salz kopuliert, erhält man einen rotvioletten Farbstoff, der ungebeizte Baumwolle schwach hell violett anfärbt, Wolle u. Seide dagegen schön rotviolett. Mit α-Naphtol-α-sulfonsäure entsteht ein roter Farbstoff, der ungebeizte Baumwolle schwach rosa anfärbt, Wolle und Seide dagegen rot. Mit α-Naphtylamin-α-sulfonsäure (Naphtionsäure) erhält man ein gelbstichiges Rot, u. mit Salicylsäure ein reines Gelb, welches sich fast nicht auf Baumwolle, jedoch sehr gut in saurem Bade auf Wolle u. Seide fixiert. (B. **24**. 1958—66. 13/7. [4/6.] Mülhausen i. E. Chemie-Schule.) WACHTER.

C. E. Linebarger, *Über das Hydroxanthranol.* Durch die Einw. von Benzylbromid auf die Reduktionsprodd. des Anthrachinons durch Zinkstaub hatte LEVY u. später BACH (**90**. II. 107 u. 751) Benzyloxanthranol erhalten. Der Vf. erhielt, als er an Stelle von Benzylbromid das Chlorid anwandte, einen Körper mit zwei Hydroxylgruppen, der Konstitution I, den er als Deriv. des hypothetischen *Hydroxanthranols* II auffafst u. als *Benzylhydroxanthranol* bezeichnet:

I

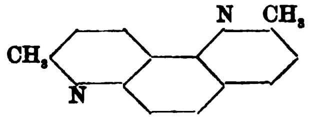


II



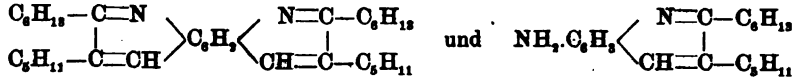
Zur Darst. desselben wurde eine Mischung von 5 Tln. Natron, 50 Tln. Wasser, 10 Tln. Zinkstaub und 3 Tln. Anthrachinon 3 Stdn. gekocht, dann allmählich mit 2 Tln. Benzylchlorid versetzt u. weitere 6 Stdn. gekocht. Die aus Bzl. krystallisierte Substanz hat F. 60—61°, zers. sich bei 100°, ist unl. in W., l. in A., Bzl., Chlf.; die Lösungen haben bläuliche Fluoreszenz. Durch Oxydation entsteht Anthrachinon, bei Behandlung mit Natriumacetat u. Essigsäureanhydrid das bei 126° schm., in W. unl., in A. wl., in Bzl. sll. *Diacetylbenzylhydroxanthranol*, $C_{25}H_{22}O_{5}$. (BPar. [3.] **6**. 92—94. Lab. von FRIEDEL.) BODLÄNDER.

Hugo Schiff, *Zu W. v. Miller's Bemerkungen zur Konstitution der Phenanthrolinbasen* (**91**. II. 200). Vff. schliefst sich der Auffassung W. v. MILLER's hinsichtlich der Phenanthrolinkörper an und erachtet die für das Einwirkungsprodukt von m-Phenylendiamin auf Acetaldehyd aufgestellte Formel:



(v. MILLER) zutreffender, als die in seiner mit A. VANNI veröffentlichten Abhandlung (**89**. II. 916) gegebene. Die von v. MILLER vorgeschlagenen Konstitutionsformeln entsprechen den vom Vf. für das Chloroplatinat $2(C_{14}H_{12}N_{2}.HCl)PtCl_{4}$ gefundenen Zahlen

leidlich gut, und scheinen die von v. MILLER mitgeteilten Bemerkungen zur Chinaldinbildung den Sachverhalt in befriedigender Weise aufzuklären. Werden bei Umwandlung des Diönanthyliden-m-phenylendiamins in Phenanthroline die beiden Önantholmoleküle wieder abgespalten und zunächst zur Aldolbildung verwandt, so ist die Aldehydmenge zur völligen Umwandlung weitaus ungenügend. Es wird hierbei Phenylendiamin zurückgebildet, und es werden sich die beiden Basen:



oder deren Hydroderivate in wechselnden Mengen bilden. — Fluoreszierende Verbb. erzeugen die Metadiamine nur mit aliphatischen Aldehyden (Ausnahme: Formaldehyd). Mit m-Phenylendiamin und m-Toluylendiamin bildet der Formaldehyd in W. unl., farblose, krystallinische Derivate, welche sich bei Zusatz von Salzsäure u. Erwärmen goldgelb bis orangegelb lösen (ohne Fluoreszenz). Das Toluylendiamin scheint hierbei in Tetramidoditolylmethan überzugehen. Benzidin giebt mit Formaldehyd ein Methylenderivat (F. 140—141°, farblose Krystalle, l. in Salzsäure gelb in Orange u. Rot übergehend). Aus dem Chlorhydrat (rote Nadeln) des Umwandlungsprod. wird die freie Base (gelbe Schüppchen aus sd. Weingeist) durch NH_3 abgeschieden. Ganz ähnlich verhält sich Tolidin. (B. **24.** 2127—30. 13/7. 23/6. Florenz. Univ.-Lab.) WACHTER.

C. Liebermann, *Über die Geschichte der Cocabasen.* Die durch HESSE's letzte Veröffentlichung (**91.** II. 176) bewirkte Übertragung des Streitfalles in die englische Litteratur nötigt den Vf., seine früher gegen HESSE's Darlegungen erhobenen Einwände nochmals zu wiederholen und festzustellen, daſs die Prioritätsansprüche von HESSE nur auf einigen ungenauen und fehlerhaften Angaben desselben beruhen und daſs, soweit dieselben jetzt von HESSE richtig gestellt sind, dadurch nur das vom Vf. früher gefundene bestätigen wird. (PTr. [3.] **22.** Nr. 1100. 61—63.) BODLÄNDER.

Caralampi Kora-Stojanow, *Alkaloide aus den Samen von Delphinium Staphisagriae L.* (PTr. [3.] **22.** 68—69.[1] — C. **90.** II. 625.) BODLÄNDER.

Physiologische Chemie.

W. Maxwell, *Die biologische Funktion der Lecithine. Vorläufige Mitteilung.* In seiner früheren Veröffentlichung (**91.** I. 364) hatte der Vf. nachgewiesen, daſs der in den Samen in den Phosphaten in unorganischer Form vorhandene Phosphor bei der Keimung in die organische Form übergeht, indem er ein Bestandteil der Lecithine wird. Beim Übergang aus dem Pflanzenreich ins Tierreich behält er die organische Form u. ist im Hühnerei als Lecithin enthalten. Bei der Bebrütung aber wird er, wie der Vf. nachweisen konnte, wieder unorganisch u. geht als Mineralphosphat in die Knochen des jungen Hühnchens über. (AmCh. **13.** 428—29.) BODLÄNDER.

E. Schulze, *Die chemische Zusammensetzung der pflanzlichen Zellmembranen.* Die Arbeit schlieſst sich früheren Mitteilungen (**89.** II. 49; **90.** II. 649. 905) des Vf's. und seiner Mitarbeiter an und enthält eine Zusammenfassung der Resultate. In den Samen verschiedener Pflanzen sind als Zellwandbestandteile gefunden worden Galaktose und Mannose liefernde Kohlehydrate (vgl. REISS **89.** I. 541; **90.** I. 165), in manchen Fällen liefert der durch verd. Mineralsäuren leicht angreifbare Teil der Zellwand auch Pentaglykosen. Den Kohlehydraten, welche die genannten Glykosen liefern, schlieſst sich endlich noch das als Zellwandbestandteil schon lange bekannte

---

[1] Als Vf. ist in der vorliegenden Quelle irrtümlich „Charalampi" bezeichnet. Ref.

Amyloid an, das beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure wahrscheinlich Dextrose giebt. Es ist bemerkenswert, dafs der durch verd. Mineralsäuren leicht angreifbare Teil der Zellwandungen fast ausnahmslos mehrere Glykosen nebeneinander liefert. Nach Feststellung dieser Resultate war ferner zu untersuchen, welche Glykosen aus dem durch verd. Mineralsäuren schwer angreifbaren Bestandteil der Zellwandungen, der eigentlichen Cellulose, bei der Hydrolyse sich bilden können. Die älteren Verss. des Vfs., die mit sechs verschiedenen Cellulosen angestellt waren, hatten dabei als Prod. in allen Fällen Dextrose ergeben. Vf. hat nunmehr noch drei andere Cellulosepräparate dargestellt u. zwar aus dem Holze der Rottanne, aus Roggenstroh und aus Rotkleepflanzen, dieselben verzuckert u. den dabei erhaltenen krystallis. Zucker näher untersucht. Alle drei Präparate stimmten im Drehungsvermögen mit Dextrose überein und verhielten sich gegen Hefe wie diese Zuckerart. Sie lieferten auch mit Salpetersäure Zuckersäure, und ihre Identität mit Dextrose ist also zweifellos. Auch ein Cellulosepräparat aus Sesamkuchen gab dasselbe Resultat, so dafs also einschliefslich der von Flechsig früher untersuchten Baumwollcellulose nunmehr für 11 Cellulosen verschiedener Herkunft der Übergang in Dextrose feststeht. Aufser diesem Dextrose liefernden Kohlehydrate schliefsen aber manche eigentlichen Cellulosen auch eine in Mannose überführbare Substanz ein, der indes eine weit gröfsere Widerstandsfähigkeit gegen Säuren zukommt, als dem in Galaktose, Mannose und Pentaglykose überführbare Zellwandbestandteil, welcher nicht der eigentlichen Cellulose angehört.

Aufser diesen Bestandteilen kann in den durch Kochen mit verd. Schwefel- oder Salzsäure, sowie durch Behandlung mit dem F. Schulze'schen Reagens sorgfältigst gereinigten Cellulosepräparaten auch noch (durch die violettrote Färbung beim Kochen mit Salzsäure und Phloroglucin) hier und da ein Xylose liefernder Bestandteil nachgewiesen werden. Derselbe liefs sich durch 5%ige Natronlauge aus Lupinenschalen-Cellulose ausziehen und gab beim Verzuckern Xylose, die nach ihren Eigenschaften identisch war mit dem gleichnamigen Präparate von Wheeler u. Tollens. Der durch Natronlauge ausziehbare Bestandteil ist identisch mit Holzgummi. Schliefslich ist noch zu erwähnen, dafs alle Cellulosepräparate bei der Behandlung mit starker Schwefelsäure einen Rückstand hinterlassen, welcher auch bei nochmaliger Einw. von Schwefelsäure derselben Konzentration nicht in Lsg. geht. Dieser Rest, der zum gröfsten Teile organisch war, gab mit Chlorzinkjod keine Blaufärbung mehr und soll näher untersucht werden.

Was die Bezeichnung dieser verschiedenen Zellwandbestandteile anlangt, so kann man den Namen Cellulose schlechthin für den durch verd. Mineralsäuren u. Alkalien, sowie durch das Schulze'sche Reagens wenig angreifbaren aber in Kupferoxydammoniak l. Zellwandbestandteil, welcher Dextrose giebt, reservieren. Zieht man jedoch vor, den Namen Cellulose nur als Gruppenbezeichnung zu verwenden, so würde dieser Bestandteil als *Dextroso-Cellulose* bezeichnet werden können, und in ähnlicher Weise könnte man als *Mannoso-* oder *Manno-Cellulose* den celluloseähnlichen Körper bezeichnen, welcher bei der Hydrolyse Mannose giebt. Für die leicht in Lsg. zu bringenden Zellwandbestandteile schlägt Vf. dagegen die Gesamtbezeichnung *Hemicellulosen* vor. Bei Benennung der einzelnen Stoffe dieser Klasse kann man den bisherigen Usus beibehalten, nach welchem die in Galaktose, Arabinose, Xylose übergehenden amorphen Kohlehydrate als Galaktane, Arabane, Xylane etc. bezeichnet u. zur Unterscheidung der verschiedenen Modifikationen den Namen die Buchstaben α, β, γ oder die Worte Meta und Para vorgesetzt werden. (B. **24**. 2277—87. 27/7.)

Sachsse.

R. Bourquelot, *Kohlehydrate in den Pilzen*. Vf. fand in 36 Arten von Pilzen Glykose, Lävulose, Trehalose, Mykose und Mannit. In dem Lactarius volemus fand derselbe einen neuen Zucker, welchen er *Volemit* nannte. Der Volemit krystallisiert aus A. ohne Krystallwasser, schmeckt sehr schwach süfs, schm. bei 140—141°, ist in

W. sll. und in A. wl. Die wss. Lsg. dreht sehr schwach nach rechts. Die Drehung wird durch Borsäure nicht verändert. Volemit reduziert FEHLING'sche Lsg. nicht, selbst nicht nach Behandlung mit verd. Schwefelsäure, und wird durch Bierhefe nicht vergoren. Mit Phenylhydrazin entsteht kein Osazon (vgl. **90**. II. 908). (WBr. **8**. 908. 24/7.) SACHSSE.

W. Palladin. *Eiweifsgehalt der grünen und etiolierten Blätter.* Über den Eiweifsgehalt der grünen und etiolierten Blätter sind bis jetzt keine vergleichenden Bestimmungen bekannt. KARSTEN's Bestimmungen (**71**. 443) haben keinen Wert mehr, da er sie durch Multiplikation des N mit 6,25 ausführte, und wir jetzt wissen, dafs immer ein gröfserer oder geringerer Teil des N auf Nichteiweifsstoffe entfällt. Bei den Verss. des Vf's. geschah die Abscheidung des Eiweifses nach der Methode von STUTZER. Die Verss. wurden mit Bohnen (Vicia Faba) angestellt. Aus seinen Verss. in Verbindung mit früheren (**88**. 1159), die mit Weizen angestellt wurden, schliefst Vf., dafs sich etiolierte Blätter nach ihrem Eiweifsgehalt in zwei Gruppen teilen. Blätter stengelloser, etiolierter Pflanzen sind eiweifsärmer als die der grünen. Hingegen sind Blätter der mit Stengeln versehenen etiolierten Pflanzen bedeutend eiweifsreicher als grüne Blätter. Stengel der etiolierten Pflanzen sind sehr arm an Eiweifsstoffen. (Bot. **9**. 194—98. 7/8.) SACHSSE.

Napoleone Passerini, *Zusammensetzung der Stengel und Blätter der Pommeranzen.* 1000 Tle. der Lufttrockensubstanz enthalten:

	Stengel	Blätter
Wasser	177,91	171,45
Organische Substanz . .	719,06	506,89
Stickstoff	15,62	11,91
Reinasche	81,43	265,40

100 Tle. der Reinasche enthalten:

	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	Mn_3O_4	P_2O_5	SO_3	SiO_2	Cl
Stengel	24,95	11,08	32,80	7,87	0,83	—	2,29	4,69	6,05	14,48
Blätter	1,95	1,37	38,01	9,00	0,14	0,04	1,36	12,79	33,84	1,83

Spektroskopisch läfst sich in der Stempelasche noch Lithium, Cäsium u. Rubidium, sowie Bor und nicht ganz unbedeutende Spuren von Kupfer nachweisen. (Staz. **20**. 471—76. Mai.) SACHSSE.

E. Aubert, *Gasaustausch bei Fettpflanzen.* Vf. fand bei Opuntia u. Mamillaria gleichzeitig CO_2- u. O-Entwickelung unter zwei verschiedenen äufseren Bedingungen, erstens bei einer der tropischen nahen Temperatur (35°) u. diffusem Lichte mittlerer Intensität, wo die intensiv gesteigerte Atmung so viel CO_2 erzeugt, dafs sie nicht ganz von der Assimilation bewältigt werden kann, zweitens bei mäfsiger Temperatur (15°) u. schwacher Belichtung (trübem Regenwetter), wo die verminderte Assimilation nicht im stande ist, aufser der Äpfelsäure (die nach MAYER von den Fettpflanzen im Lichte unter O-Entwickelung zerlegt wird) auch noch die geringen Mengen der geatmeten CO_2 zu zerlegen. (Compt. rend. de la Soc. de Biolog. 1891; NRd. **6**. 387. 25/7.) SACHSSE.

Karl Wehmer, *Der Einflufs der Temperatur auf die Entstehung freier Oxalsäure in Kulturen von Aspergillus niger van Tiegh.* Die Abspaltung freier Oxalsäure ist bisher nur bei wenigen Pilzspezies beobachtet. Es ist dies aber nicht notwendig eine unbedingte Eigenart derselben, sondern diese Fähigkeit steht unbedingt sehr wesentlich unter dem Einflusse der obwaltenden Bedingungen und kann dementsprechend willkürlich hervorgerufen werden. Allerdings ist es noch die Frage, ob

dies bei jeder Spezies der Fall, u. so wäre es nicht ausgeschlossen, daſs sich doch gewisse Beziehungen zur Qualität des Stoffwechsels ergeben könnten. Zu denjenigen Pilzen, welchen die ganz besondere Fähigkeit einer Oxalsäureprod. bei Kultur auf gewissen Nährstofflsgg. zukommt, gehört Aspergillus niger, u. bei diesem hat Vf. die maſsgebenden Bedingungen festzustellen gesucht. Kultiviert man den Pilz auf Peptonlsgg. u. den Salzen organischer Säuren, so findet man zu allen Zeiten reichlich oxalsaure Salze, als deren Basis in dem einen Falle Ammoniak, in dem anderen die des angewandten Salzes fungiert. Hingegen tritt bei Ernährung durch freie organische Säuren Oxalsäure nicht auf, während bei der Benutzung von Kohlehydraten, Öl, Glycerin etc. ihre Anwesenheit überhaupt, sowie auch ihre Verbindungsform allein unter dem Einflusse der angewandten Mineralsalzlsg. steht, u. insbesondere von der Natur der N-Verb. abhängig ist. Stets fehlt die Säure, sobald man Salmiak oder Ammoniaksulfat anwendet, während das Gegenteil durch Benutzung von Kalium-, Calcium-, Ammoniumnitrat, Ammoniumphosphat, Oxalat, sowie von Pepton erreicht wird, u. von diesen bildet das salpetersaure Ammoniak insofern wieder einen besonderen Fall, als die Säure hier nur oder doch vorwiegend im freiem Zustande erzeugt wird, während die anderen Fälle vorzugsweise Oxalate ergeben. Indes ist die freie Säure nur vorübergehend vorhanden u. wird nach einer genügend langen Versuchsdauer vom Pilze wieder zerstört, eine Thatsache, die sich durch Zusatz von krystallisierter Oxalsäure zu einer derartigen Kultur auch direkt erweisen läſst.

In dem Auftreten freier Säure ist ein für den Stoffwechsel ungünstiges Moment zu erblicken, das durch irgend welche nachteilige Umstände, die eine sofortige Zers. verzögern, herbeigeführt wird. Solche nachteilige Umstände werden in den Ernährungsbedingungen, aber auch in den Temperaturbedingungen zu suchen sein. Möglicher Weise handelt es sich beim Verschwinden der Oxalsäure um eine Oxydation, und dann ist es wahrscheinlich, daſs Temperaturerhöhung auch fördernd auf die in der Zelle sich abspielenden Oxydationsvorgänge einwirkt. Die Thatsache, daſs Aspergillus niger ein hohes Wachstumsoptimum hat (34—35°), forderte dazu auf, die ganz gleichen Kulturen, die vordem bei 15—20° stattfanden, bei jener Temperatur zu halten. Hierbei zeigte sich, daſs freie Säure in irgend erheblichen Mengen zu jeder Zeit fehlte, u. daſs auch Oxalate nur in geringen Mengen vorhanden waren. Man könnte nun den Einwurf erheben, daſs ein Ausbleiben freier Oxalsäure in diesem Falle noch nicht notwendig eine Zers. beweist, denn es könnte eine Änderung im Stoffwechsel dahin geführt haben, daſs solche überhaupt nicht gebildet wird. Indes läſst sich beweisen, daſs freie Säure vorübergehend vorhanden ist, denn wenn man der Kultur kohlensauren Kalk hinzusetzt, so wird dieser unter Gasentwickelung zerstört, u. es erfolgt eine Ansammlung von Oxalat. Die schnellere Säurezers. bei höherer Temperatur läſst sich auch durch Zusatz geeigneter Mengen freier Oxalsäure zu den Kulturen zeigen, welche unter diesen Bedingungen ungleich schneller zers. werden als bei niederer Temperatur. Bezeichnend ist ferner, daſs l. oxalsaure Salze selbst unter den Bedingungen, die für freie Säure leichte Zersetzbarkeit bewirken, von Aspergillus nicht merklich angegriffen werden. Sie haben dieselbe Wirkung wie der kohlensaure Kalk und werden Veranlassung, daſs die sonst der raschen Zers. unterliegende neugebildete Säure wenigstens teilweise als saures Oxalat der Zers. entgeht.

Es ist somit dargethan, daſs ein Ausbleiben der Säureansammlung nur im Sinne einer schnellen Zerstörung gedeutet werden darf, denn durch Mitwirken von kohlensaurem Kalk gelingt es, das thatsächliche Vorhandensein freier Säure zu zeigen. Es führt die Wärmesteigerung nicht zu einer sofortigen Zers. der jeweilig gegebenen Säure, also bereits im Momente des Entstehens, sondern diese tritt offenbar zuvor in reale Existenz, u. hiermit steht es im Einklange, daſs, sofern disponibel werdende Basen in Wirkung treten, die Entstehung oxalsaurer Salze nicht unterdrückt wird. (Bot. 9. 163—83. 28/7.) Sachsse.

Karl Wehmer, *Entstehung und physiologische Bedeutung der Oxalsäure im Stoffwechsel einiger Pilze.* Vf. entwirft zunächst in einer Einleitung ein Gesamtbild der bisherigen Forschungen und Ansichten über diesen Gegenstand. (ZBr. **14**. 283 bis 91. 7/8.) SACHSSE.

H. Bertin-Sans u. **J. Moitessier**, *Umwandlung von Kohlenoxydhämoglobin in Methämoglobin.* Als Resultat geben Vff. an, daſs ihre Unters. den Schluſsfolgerungen von TH. WEIL u. B. v. ANREP bezüglich der Existenz einer Verb. des Methämoglobins mit Kohlenoxyd widerspricht. Das CO, welches in Lsgg. von Methämoglobin vorhanden ist, welches von Kohlenoxydhämoglobin abstammt, verhält sich, als ob es in W. gelöst wäre. Da somit das beständige Kohlenoxydhämoglobin leicht in ein Gemenge von Methämoglobin u. CO umgewandelt werden kann, so läſst sich darauf eine Methode gründen, um die Gegenwart von CO im Blute zu entdecken. Man verdünnt das zu prüfende Blut mit $^2/_3$ seines Volums W. und fügt dann einen Überschuſs von pulverförmigem Kaliumferricyanid hinzu, um die vollständige Umwandlung in Methämoglobin zu bewirken u. das CO frei zu machen. Man evakuiert dann bis auf 1 cm Quecksilber und leitet das aspirierte Gas durch eine CLOEZ'sche Röhre, die einige ccm sehr verd. Oxyhämoglobinlsg. enthält. Das Kohlenoxydhämoglobin kann man dann spektroskopisch erkennen. (Cr. **113**. 210—11. [27/7.*].) SACHSSE.

Paul Binet, *Eine wärmeerzeugende Substanz im Harne.* Man erhält diese Substanz, indem man 1 l Harn mit Phosphorsäure ansäuert, u. dann 1—2 ccm einer konz. $CaCl_2$-Lsg. hinzu setzt. Dann neutralisiert man mit Kalkw. u. etwas Natronlauge bis zum Erscheinen eines flockigen Nd. Man dekantiert denselben nach dem Absitzen u. sammelt ihn auf einem Filter, wo er mit starkem A. ausgewaschen, getrocknet u. dann mit Glycerin 2—3 Tage lang maceriert wird. Versetzt man die filtrierte Lsg. mit dem 4—5-fachen Volum A., so entsteht ein flockiger Nd., welcher sich in W. wieder auflöst. Diese Substanz findet sich namentlich im Harne Tuberkulöser, ist aber auch in anderen pathologischen Harnen vorhanden u. selbst im normalen Harne, wenn auch hier von geringerer Aktivität. Die subkutane Injektion dieser Substanz ruft bei tuberkulösen Kaninchen eine Temperatursteigerung von 1—2° hervor. Das thermische Maximum tritt meist in der dritten Stunde ein, welche der Injektion folgt. Auch bei gesunden Kaninchen kann man unter gewissen Umständen eine thermische Rk. beobachten, namentlich bei jungen Tieren oder bei Weibchen während der Laktationsperiode. (Cr. **113**. 207—10. [27/7.*].) SACHSSE.

Theodor Rosenstein, *Über den gesundheitsschädlichen Einfluſs eiweiſsarmer Nahrung.* Vf. fütterte längere Zeit einen Hund mit 25 g Fleisch, 50 g Fett und 170 g Reis, also einer sehr eiweiſsarmen Nahrung. Anfangs erhielt sich das N-Gleichgewicht, das Körpergewicht nahm zu, und das Fett wurde gut ausgenutzt; nach 7 bis 8 Wochen begann das Tier aber zu kränkeln, verlor den Appetit und zeigte ikterische Symptome. Auch das Gewicht nahm jetzt ab und hob sich erst ein wenig wieder, als täglich 76 g Fleisch und 105 g Fett gereicht wurden (1066 Cal. und 2,5 g N, wie die erstbezeichnete Kost). Doch verschlechterte sich weiterhin das Befinden, und schlieſslich starb das Tier im Zustande höchster Erschöpfung. Die Unters. des respiratorischen Gaswechsels in den letzten Tagen ergab nichts Abnormes, auch die N-Ausscheidung war keine gesteigerte. Bei der Sektion aber zeigte sich auſser Schwellung und Hyperämie der Mucosa des Digestionstractus eine starke Degeneration des Leberparenchyms, der Drüsenepithelien im Magen und Darm, welche unbedingt in Zusammenhang mit der unzweckmäſsigen Ernährung zu bringen ist und sich erst nach einer Reihe von Wochen äuſserte. (Verhandl. physiol. Ges. Berlin [20/3.*]; Hyg. Rundsch. **1**. 525—26.) PROSKAUER.

R. Lépine und **Barral**, *Die Glykolyse des zirkulierenden Blutes.* Vf. teilen

Verss. mit, durch welche neuerdings die Verminderung der Glykolyse im zirkulierenden Blute bei künstlich hervorgerufener Diabetes, durch Entfernung des Pankreas, bewiesen wird. (Cr. **113.** 118—19. [20/7.*].) SACHSSE.

Hultgren und **Landergreen**, *Ausnutzung von Margarine, Butter und hartem Roggenbrot im Darm des Menschen.* Vff. haben an sich selbst Ausnutzungsverss. angestellt. Das benutzte schwedische Roggenbrot war aus ganzem Mehl (Mehl und Kleie) unter Hefezusatz hergestellt und hart gebacken, so daſs es nur 10 % W. enthielt. Jeder Vers. dauerte zwei Tage; er wurde eingeleitet und geschlossen durch 19stündiges Fasten; zum Abgrenzen des Kotes dienten Preiſselbeeren, bezw. Blaubeeren. Aufgenommen wurden pro Tag nur 268 g Brot (Max. 383, Min. 133) und 118 g Margarine (Max. 148, Min. 76), bezw. 142 g Butter (Max. 212, Min. 51), auſserdem wurde W., Rotwein oder Punsch getrunken. Die Butter wurde bis auf 2,7, bezw. 6,4 %, die Kunstbutter bis auf 4,6, bezw. 7,8 % ausgenutzt, mithin wird letztere im Darm um 1,4—1,8 % schlechter verwertet als Naturbutter. (Als Kotfett ist nur das Ätherextrakt in Rechnung gestellt, dagegen sind die Seifen unberücksichtigt geblieben.) Zieht man von den festen Bestandteilen des Kotes die Fettmengen ab, so ergiebt der Rest den Verlust des Brotes an Trockensubstanz (und der Trockensubstanz der Residuen der Verdauungssäfte, Schleim etc.). Es ergab sich so ein Verlust der festen Brotbestandteile durch den Kot zu 14,9—16,4 %. An N-freien Extraktivstoffen wurden 8,3—10,1 % der Brotration ausgestoſsen, da indes die Menge der Hülsensubstanz im genossenen Brote fast ebenso groſs ist, als die Menge der N-freien Extraktivstoffe im Kote, und die Hülsen als gänzlich unverdaulich gelten dürfen, sind die Vff. zu der Annahme geneigt, daſs auch in ihrem kleiehaltigen Brote die l. Kohlehydrate vollständig ausgenutzt werden. Der N des Brotes wurde nur bis auf 45 % (Max. 48,8, Min. 39,1) resorbiert. Die thatsächliche Verwertung im Darme stellt sich natürlich besser, da ein Teil des Kot-N von den Residuen der Verdauungssäfte herrührt. Schätzt man den N-Anteil der letzteren zu 1 g pro Tag, so ergiebt sich die Ausnutzung des Brot-N zu 79—86 %. (ÄTh. **7.** 222; Cm. 1891. 519—30. 18/7.) SACHSSE.

Leopold Wohlmann, *Die Salzsäureproduktion des Säuglingsmagens im gesunden und kranken Zustande.* In Übereinstimmung mit anderen Autoren fand Vf., daſs bei gesunden Kindern die HCl-Menge nach der Nahrungsaufnahme eine stetige, aber nicht gleichmäſsige Zunahme erfährt. Die maximalen gefundenen Werte schwankten zwischen 0,831 ‰ und 1,8 ‰. Bei den mit Verdauungsstörungen behafteten Brustkindern läſst sich in der Regel ein dem gesunden Zustande analoges Ansteigen der HCl-Produktion wahrnehmen, insofern als im Verlaufe der Verdauung zuerst gebundene, später nach Überschreitung des Säurebindungsvermögens der Frauenmilch Spuren bis titrierbare Mengen freier Säure aufzufinden sind. Dieser Säureanstieg geschieht aber weit langsamer als bei gesunden Brustkindern und erreicht schlieſslich nur viel niedrigere Werte bei gleichen Versuchsbedingungen. Auch die Entleerung des Mageninhaltes in den Darm ist bei Verdauungsstörungen der Kinder erheblich verzögert. Als Unterschied zwischen gesunder und krankhafter Verdauung kann noch angeführt werden, daſs der Inhalt unter normalen Verhältnissen neben den Milchcoagulis eine zunehmende Menge eines klaren, durchsichtigen sehr zähen Sekrets enthält, während unter pathologischen Verhältnissen dieses Sekret mehr mucinartig, dünnflüssiger und trübe sich darstellt. Findet man nach zwei Stunden nach der Nahrungsaufnahme bei Brustkindern noch Milchkoagula neben einem schleimigen, trüben Sekrete, so kann man schon ohne chemische Unters. auf einen pathologischen Zustand der Verdauung schlieſsen. (Jahrb. für Kinderheilk. **32.** 297; Cm. **29.** 562—63. 25/7.) SACHSSE.

F. Weyert, *Verteilung des dem Blute zugeführten Zuckers auf einige Körpersäfte.* Da nach den Unterss. BRASOL's der in das Blut injizierte Traubenzucker bereits

innerhalb weniger Stunden aus dem Blute verschwindet, prüfte Vf., wie sich der in das Blut gebrachte Zucker auf die verschiedenen Körpersäfte verteilt. Zu diesem Zwecke wurde die Zuckereinführung mehrfach wiederholt und zur Verhütung der Entzuckerung durch den Harn in einigen Fällen die Ureteren unterbunden. Im normalen arteriellen Hundeblute fand sich nur 0,07 % Zucker; infolge der Zuckereinführung nimmt zunächst der Zuckergehalt zu. Der Zuckergehalt der Lymphe erwies sich vor der Einspritzung durchgängig höher als im Blute und steigt infolge der Injektion zunächst schneller an, als im Blute; weiterhin finden sich in beiden annähernd dieselben Zuckerwerte. Infolge der Unterbindung der Ureteren steigt im Blute und in der Lymphe der Zuckergehalt bedeutend schneller als bei freien Ureteren. Hat der Zuckergehalt im Blute eine gewisse Höhe erreicht, so geht auch in den Speichel Zucker über. Nach der Einspritzung war regelmäßsig der in reichlicher Menge gebildete Harn sehr stark zuckerhaltig, dagegen enthielt die Cerebrospinalflüssigkeit nur wenig, das Kammerwasser und der Glaskörper nur Spuren von Zucker. Vf. schliefst, dafs nach Zuckereinspritzung in das Blut der Zuckergehalt der verschiedenen Körpersäfte beträchtlich schwankt, ebenso die Rückkehr zur normalen Zus. der Säfte in ungleicher Weise erfolgt, so dafs man annehmen darf, dafs die lebende Kapillargefäfswand, welche Blut und Lymphe trennt, bei dem Austausch beider Fll. besondere Eigenschaften entfaltet. (Diss. Dorpat; Cm. **29**. 580. 1/8.) SACHSSE.

A. Kast und **B. Mester**, *Stoffwechselstörungen nach länger dauernder Chloroformnarkose.* Vff. prüften die Schwefelabscheidung nach längerer Chloroformnarkose im Harne. Während normal beim Kochen von Harn mit dem gleichen Volum 10-prozentiger Natronlauge und einem Zusatze von ein paar Tropfen neutralen Bleiacetates nur eine sehr schwache Fällung von Schwefelblei eintritt, entsprechend dem nicht oxydierten Schwefel, giebt Chloroformharn eine reichliche schwarze Fällung. Der nicht oxydierte Schwefel stieg nach Chloroformnarkose von 12,5 auf 20,8, von 16,6 auf 30,8, von 14,9 auf 23,2, von 10,4 auf 20,0 % gegenüber dem oxydierten Schwefel des Harns an. In welcher Verb. dieser S abgeschieden wird, konnte nicht festgestellt werden. Diese Verb. hat aber sicher mit dem Cystin das Verhalten gemeinsam, bei wiederholtem Kochen mit Lauge immer neuen S freizugeben. Cystin war bald nachweisbar, bald fehlend, unterschweflige Säure fehlte. Die Störung des Eiweifsumsatzes bei chronischer Chloroformintoxikation unterscheidet sich somit nur qualitativ von der bei Phosphorvergiftung. Als weitere konstante Erscheinung fand sich Urobilinurie am dritten oder vierten Tage nach der Narkose, auch wenn Blutungen nach der Narkose ausgeschlossen waren. Die Acidität des Harns steigt nach Chloroformnarkose mächtig, und ist zum Teil aus dem als HCl entleerten Chlor des Chlf. abzuleiten. (CPh. **5**. 212—13. 18/7.) SACHSSE.

W. Spitzer, *Die Darmwirkung des Opiums und Morphins.* Vf. suchte festzustellen, ob nicht die Opiate aufser der bisher beobachteten Erregung cerebrospinaler Hemmungen noch lokale, etwa regionär-resorptive Wirkungen auf den Darm ausüben. An Kaninchen angestellte Versuchsreihen zeigten, dafs Opium u. Morphin in erster Linie durch Hemmungserregung und erst in zweiter Linie durch Empfindlichkeitsherabsetzung wirken. Ferner zeigte es sich, dafs das Opium subkutan nur in dem Mafse wirksam ist, als es Morphin enthält. Die bessere Wirkung des Opiums auf den Darm bei innerlicher Darreichung scheint auf der Resorptionsverzögerung des in demselben enthaltenen Morphins zu beruhen. Aus Verss. am Menschen ersah man, dafs Opium in jeder Form innerlich relativ leichter stuhlverstopfend wirkt, als das Morphin innerlich oder subkutan angewendet. Ferner sind die Allgemeinerscheinungen bei Anwendung des Morphins ungleich bedeutender als beim Opium. Mit Recht wird also das letztere Mittel in der Praxis im allgemeinen bei Darmaffektionen vorzuziehen sein. Die aufser dem Morphin im Opium enthaltenen Alkaloide,

Codeïn, Papaverin, Narkotin u. Narceïn ergaben ungünstige Resultate. (VAr. 123. 593; Cm. 29. 586. 1/8.) Sachsse.

J. G. Mac Kendrick und **W. Snodgrass**, *Über die physiologische Wirkung von Nickelkohlenoxyd.* Diese von Mond, Langer und Quincke beschriebene Verb. von der Zus. $Ni(CO)_4$ (**90**. II. 544) wirkt, subkutan injiziert, als starkes Gift. Schon dessen Dämpfe wirken gefährlich, auch wenn sie nur bis zu 0,5°/₀ der Luft beigemengt sind. Die Symptome sind die nämlichen wie bei CO-Intoxikationen; auch ist im Blute CO-Hämoglobin spektroskopisch nachweisbar. Subkutan injiziert, erleidet das Nickelkohlenoxyd eine Spaltung, indem sich Nickel im Blute und in den Geweben nachweisen läßt. In kleiner Quantität bewirkt die Verb. einen Niedergang der Temperatur. Da dieselbe in Lösungsmitteln nicht ohne Zers. sich l., so kann man sie praktisch als Antipyretikum noch nicht verwenden. (Brm. 1891. Nr. 1588. 1217; ChZ. **15**. Rep. 197. 25/7.) Proskauer.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Reuben Haines, *Analyse eines artesischen Brunnenwassers.* Das W. eines inmitten der Stadt Germantown, 13 Fuſs über die Erde emporspringenden artesischen Brunnens, zeigte 1877 eine für Trinkwässer geeignete Zus., hatte sich aber seit dieser Zeit, obwohl es aus einer Tiefe von 312 Fuſs entstammt, ganz erheblich verschlechtert. Die Härte hatte beträchtlich zugenommen, u. das W. hatte die eiserne Brunnenröhre dermaſsen korrodiert, daſs es durch das Eisenoxyd getrübt erschien; auch der Gehalt an N-haltigen Verbb. war bedeutend erhöht. (Sep. v. Vf.) Hefelmann.

W., *Eine Verbesserung des Soxhlet'schen Milch-Sterilisierungsapparates.* Bei dem ursprünglichen Apparate wurden während des Sterilisierens häufig die Gummistopfen herausgedrückt, oder es zersprangen gar die Flaschen. Um diesem Übelstande abzuhelfen, wird der Hals der Flaschen trichterförmig erweitert, am oberen Rande abgeschliffen, und zwar so, daſs die Mündung der Flasche von beiden Seiten noch von verschmolzener Glasmasse umgeben ist und nicht ausbrechen kann. Auf die Mündung wird sodann ein plattes Gummischeibchen von 4 mm Dicke und einem der Mündung entsprechenden Durchmesser gesetzt und über dieses Scheibchen ein kurzes Rohrstück von verzinntem Eisenblech (sog. Schutzrohr) gestülpt, welches am oberen Rande kleine Zacken hat und so verhindert, daſs das Scheibchen sich verschiebt u. beim Erkalten der Milch etwa nicht fest aufsitzt. Beim Kochen der Milch nun tritt die Luft aus der Flasche aus, indem das Gummischeibchen etwas gehoben wird, während beim Erkalten der Milch und der daraus entstehenden Luftverdünnung im Flaschenhalse dieses angezogen und in den Hals hineingesogen wird, auf diese Weise einen luftdichten Verschluſs herstellend. Ist dieses erfolgt, so kann das Schutzrohr entfernt werden.

Die Vorteile dieses Verschlusses bestehen darin, daſs derselbe leicht zu reinigen, ferner längere Zeit luft- und bakteriendicht ist, als die Gummistopfen, auſserdem fest aufsitzt und nicht abgeschleudert werden kann; er läſst schlieſslich auch noch erkennen, ob die Flasche nach dem Sterilisieren schon geöffnet worden ist, bezw. ob die Milch in der Flasche genügend sterilisiert ist und der Verschluſs luftdicht hält, da in beiden Fällen die Gummiplatte lose wird und abfällt.

Soxhlet fand, daſs die von verschiedenen Produktionsorten stammende Milch sich beim Sterilisieren nicht gleich verhält; es giebt leicht u. schwer zu sterilisierende Milch. Letztere gerinnt im Brutofen schon nach 3—4 Tagen, bleibt aber bei gewöhnlicher Temperatur Monate lang unzersetzt; sie ist für die Säuglingsernährung noch brauchbar. Die Gerinnung der schlecht sterilisierten Milch erfolgt nicht, wie bei ungekochter, durch einen Säuerungsprozeſs, sondern infolge des Ausscheidens eines

Labfermentes, welches von den nicht abgetöteten Bakterien produziert wird. Dieselben Bakterien können auch Buttersäure bilden u. besitzen gegen Hitze sehr widerstandsfähige Sporen, die nur beim guten Sterilisieren zu Grunde gehen. Es gelingt dies durch Dampf von 102—103° oder längeres Erhitzen auf 100° C., wobei aber ungünstige Veränderungen erfolgen. Vor allem findet ein Ausschmelzen des Fettes statt, der Emulsionszustand desselben wird aufgehoben u. eine Umwandlung dieses Zustandes in eine Mischung von Magermilch u. grobe Fettpartikel bewirkt. Eine solche Mischung ist aber für den Säuglingsmagen ein ebensowenig brauchbares Nahrungsmittel, als nicht sterilisierte Milch. Als „Kindermilch" soll jede frische, normal zusammengesetzte Milch gelten, welche sich durch $^3/_4$— 1stünd. Erhitzen auf 100° vollständig oder doch so weit sterilisieren läßt, daß sie sich, bei 35° C. aufbewahrt, mindestens 1 Monat lang hält. Die leichte Sterilisierbarkeit ist zu erreichen, wenn die Milch möglichst rein gewonnen wird. Durch Weidegras wird eine keimärmere Milch erzielt, als durch Trockenfutter, da durch den Futterstaub große Mengen von Bakterien in die Milch hinein gelangen. (MZ. **20**. 623—24. [Mai*] Vortrag im ärztl. Ver. München.) PROSKAUER.

B. C. Niederstadt, *Kindermilchanstalten*. Vf. berichtet über die Hamburger Kindermilchanstalten. Die Zus. der Milch aus den 4 Anstalten war folgende:

	MÖLLER's Anst. Grindelhof	HILBERT's Anstalt I	HILBERT's Anstalt II	WEHRENBERG's Anst.	PRALE's Anstalt
Trockensubst. . .	12,71%	—	—	—	—
Fett	3,01 „	3,50%	3,10%	4,4 %	4,20%
Rahm	10,00 „	11,0 „	10,5 „	11,0 „	11,00 „
Eiweiß u. Caseïn	—	3,7 „	3,8 „	—	3,80 „
Milchzucker . .	—	3,95 „	3,70 „	3,76 „	4,42 „

Der Kefir aus zwei verschiedenen Anstalten ergab folgende Analysenresultate:

	Nach 2-tägiger Züchtung	Nach 1-tägiger Züchtung	Nach 8-tägiger Züchtung
Spez. Gew. bei 15°	1,0277	—	—
Freie Säure	0,99 %	0,855%	1,397%
Fett	3,91 „	2,33 „	—
Eiweiß u. Caseïn	3,40 „	3,30 „ etwas A.	—

(MZ. **20**. 624.) PROSKAUER.

N. Gerber, *Sterilisierte Milch und Milchschokolade*. Die Abhandlung ist eine Polemik gegen die Sterilisierung der Milch, welche Vf. eine „Veränderung des feinsten Nahrungsmittels in seinen Haupteigenschaften" nennt, bei welcher Farbe, Geruch u. Geschmack Modifikationen erfahren und der chem. Charakter ebenfalls leidet. Eine Milchversorgung lasse sich am rationellsten nach den in des Vfs. Schrift: „Die natürliche Präservation der Kuhmilch u. die Milchverproviantierung der Zukunft, sowie deren Wert für die Hygiene u. Nationalökonomie", niedergelegten Prinzipien bewirken. Hiernach soll die Milch weit außerhalb der Kreisen großer Städte, wo dieselbe gut, billig u. genügend erhältlich ist, auf geeignete Weise gesammelt, geprüft u. in rationellster Weise behandelt nach den errichteten Zentral-Milchkondensationsfabriken gebracht werden. Hier findet ihre Kondensation u. Füllung in kleinere, bezw. größere Gefäße statt, in denen die Milch präserviert wird. In dieser Weise gelangt letztere dann in den Handel. Ebenso wenig kann Vf. an der Milchschokolade Gefallen finden; wogegen das Milchschokoladenpulver, welches er bereits vor 10 Jahren hergestellt hat, seinen Beifall besitzt. (MZ. **20**. 635—37. [Mitte Juni] Zürich.) PROSKAUER.

B. C. Niederstadt, *Ersatzpräparate für Kuhmilch.* Vf. veröffentlicht folgende Analysen:

	D^{15}.	Fett	Eiweiſs u. Caseïn	Rohr-zucker	Milch-zucker	Asche	W.
Anglo-Swiss Condens. Milk-Comp., Cham.	1,306	11,79	10,40	39,02	11,12	1,92	25,75%
Nestle's condens. Milk-Comp., Vevey	1,298	12,35	9,12	41,12	9,50	2,08	25,83 „
Italian cond. Milk-Comp. . .	1,299	10,18	9,12	40,12	10,92	2,59	27,07 „
Schmidt's kondensierte Milch. Holstein	1,267	13,89	11,50	26,62	10,50	2,79	34,70 „

Die *peptonisierte Kindermilch von Löflund* enthält nach Soxhlet:

Caseïn	5,65%	Milchzucker, Maltose u. Dextrin	55,10%
Albumin u. Pepton	4,18 „	Asche	2,24 „
Fett	12,12 „	Wasser	20,58 „

Die eingedickte *Algäuer Rahmmilch* ist ohne Zusätze auf das vierfache konzentriert und sterilisiert, in der That auch keimfrei; sie enthält:

10,85% Fett,	2,23% Asche mit
13,78 „ Milchzucker,	0,65 „ Phosphorsäure.
10,27 „ Eiweiſsstoffe,	

Die Kufcke'schen Suppenmehle hat Pieper mit nachstehenden Resultaten untersucht:

	Kufcke'sches Suppen-kindermehl I	Nährmehl für Säuglinge
Wasser	11,55%	10,13%
Eiweiſsstoffe	14,04 „	12,33 „
Fruchtzucker	15,62 „	13,74 „
Fett	3,31 „	2,92 „
N-freie Nährstoffe (Dextrin)	52,90 „	46,63 „
Salze	2,58 „ mit { 0,79% P_2O_5 / 1,21 „ Kali	2,25 „ mit { 0,69% P_2O_5 / 1,06 „ Kali
Rohrzucker	—	12,0 „

Neave's Kindermehl wird jedenfalls unter Zusatz von Hühnereiweiſs, Dextrin u. Zucker hergestellt; es werden 2 Eſslöffel mit k. W. gemischt, $^1/_2$ l sd. W., 1 Tl. Zucker u. $^1/_4$ l frische Kuhmilch zugefügt. Die Suppe enthält: Fett 9,10 g, Eiweiſsstoffe 18,12 g, Cellulose 1,85 g, Stärke, Dextrin u. Zucker 75,03 g, Salze 2,89 g; auf 100 Tle. Suppe berechnet u. mit Frauenmilch verglichen:

Fett im Kindermehl	1,26%	in der Frauenmilch	4,0%
Eiweiſs „	2,51 „	„ „ „	2,5 „
Kohlehydrate „	10,42 „	„ „ „	6,5 „
Asche „	0,40 „	„ „ „	0,5 „
Kalk „	0,08 „	„ „ „	0,08 „
P_2O_5 „	0,13 „	„ „ „	0,11 „

Lahmann stellte eine *vegetabile Milch* aus Mandeln und Nüssen her, die mit Magensaft ein sehr feinflockiges Gerinsel giebt. Sie soll, mit Kuhmilch vermischt, sehr leicht verdaulich sein u. wird der Haltbarkeit wegen kondensiert verkauft. Stutzer fand darin:

Fett 34,72%, Salze 1,64%, Wasser 20,62%,
Pflanzencaseïn u. andere Proteïne 12,00%, Zucker u. Pflanzendextrin 31,02%.
Um dem Organismus Ersatz für das Fehlen der Nährsalze zu bieten, konstruierte Lahmann das *Nährsalzextrakt*, welches äußerlich dem Fleischextrakt ähnelt. Es besteht aus 9,87% W., 56,54% organ. Subst. u. 13,59% Salzen. Letztere haben — mit der Milchasche verglichen — folgende Zus.:

	Asche des Nahrsalzextraktes	Milchasche
K_2O	16,53%	24,06%
Na_2O	21,45 „	6,05 „
CaO	18,90 „	23,17 „
MgO	4,89 „	2,63 „
Fe_2O_3	0,40 „	0,44 „
P_2O_5	4,46 „	27,98 „
SO_3	8,85 „	1,26 „
SiO_2	1,26 „	0,06 „
Chlor	6,57 „	13,45 „

(MZ. **20**. 695—97. Hamburg.) Proskauer.

Wilh. Thörner, *Bei welchem Säuregehalt gerinnt die Kuhmilch beim Aufkochen?* Um zu erfahren, ob eine Milchprobe ein Aufkochen oder Erwärmen, ohne zu gerinnen, mit Sicherheit noch erträgt, versetzt man 10 ccm der gut durchgemischten Milch in einem bei 30 ccm mit Marke versehenen Medizingläschen mit 20 ccm W. nebst einigen Tropfen Phenolphtaleïnlsg., läßt aus der Bürette 2 ccm Zehntelnormal-KOH-Lsg. hinzufließen u. schüttelt kräftig durch. Ist jetzt eine rote Färbung der Milch zu erkennen, so liegt der Säuregrad (ccm Zehntelnormal-KOH-Lsg. pro 10 ccm Milch) unter 20°, entfärbt sich dagegen die Milch wieder schnell vollständig, so ist vorsichtig weiter zu titrieren. — Vf. fand, daß der gesuchte Gerinnungspunkt der Milch beim Aufkochen bei 23° liegt, Vf. möchte aber vorschlagen, diesen genauen Wert auf 20 Säuregrade, d. h. auf Verbrauch von 20 ccm Zehntelnormal-KOH-Lsg. pro 10 ccm Milch, abzurunden. (ChZ. **15**. 1108. Osnabrück.) Hefelmann.

Hess, Schafer u. Bondzynski, *Über die physikalischen und chemischen Veränderungen der Milch bei Milchfehlern und Euterentzündungen des Rindviehes und der Ziegen.* Geringgradige Veränderungen der Milch können entstehen: a. beim Fehlen von Gewebssymptomen im Euter durch Milchfehler; b. beim Vorhandensein der letzteren durch die schleimigen Katarrhe. Hochgradige Veränderungen werden bewirkt a. beim Vorhandensein heftiger Gewebssymptome im Euter (parenchymatöse und tuberkulöse Mastitis); b. bei Anwesenheit gelinder Gewebssymptome im Euter (sporadischer Galt u. gelber Galt).

Die Milchfehler, wenn darunter eine abnorme Beschaffenheit der Milch, sowie sie aus dem Euter kommt, verstanden wird, sind etwa folgende. Das Griesigwerden frischmelkender Kühe: Die Colostrummilch enthält weiße bis weißgelbe größere oder kleinere Flocken, nach längerem Stehen einen dicken, weißen Bodensatz, darüber ein grauweißes, trübes Serum mit starker Rahmschicht. Die Milch enthält keinen Gries; ist aber von abnormem „süßsgaltigem“, „salzgaltigem“ oder herbem Geschmacke und abnormer Rahmbildung bei unverändertem Aussehen. Der Rahm wird schon nach sechs Stunden fadenziehend, während sich die Milch beim Buttern normal verhält. Das sogen. „Blutmelken“ ist keine eigentliche Krankheitserscheinung. Die chemische Zus. der Milch bei vorstehenden Fehlern ist meist normal, dagegen ist sie verändert bei Kühen, welche an schleimigem Euterkatarrh leiden. Die Milchmenge ist vermindert, der Geschmack derselben normal, die Farbe aber wss.-bläulich, u. sie enthält ein feines Gerinnsel. Die Rahmschicht ist sehr

dünn u. der Milchzuckergehalt hat abgenommen. Ferner ist die Asche abnormal zusammengesetzt u. zwar so, dafs sie geringe Mengen Kali u. Phosphorsäure, dagegen aber mehr Chloride u. Natron enthält. Auch bei der Mastitis parenchymatosa benannten Euterentzündung verändert sich die Milch sehr stark. Bei schweren Fällen der Krankheit wird die Milch dick u. gelblich, enthält Gerinnsel u. schmeckt salzig; das Serum ist rötlich oder gelblich. In leichteren Fällen wird ein gelbliches, bernstein- oder orangefarbiges öliges Serum mit wenig Käsegerinnsel abgeschieden. Die chemische Zus. zeigt in den gesunden wie in den kranken Strichen eine Abnahme des Milchzuckergehaltes, dagegen eine starke Vermehrung der Eiweifssubstanzen. Der Fettgehalt war in einigen Fällen stark vermehrt, in anderen dagegen vermindert, die Asche enthielt auch in diesem Falle mehr Chloride und bedeutend weniger Phosphate.

Beim Galt vermindert sich die Milchmenge u. verändert sich ihre Beschaffenheit meist ganz allmählich; die Milch schmeckt salzig, hat einen vermehrten Chlorgehalt u. verminderten Gehalt an Phosphaten; auch die Menge des Na tritt auffallend hervor auf Kosten des K u. Ca; der Milchzucker kann ebenfalls eine Veränderung erleiden. Die Zahlen für D., Trockensubstanz u. Fett lassen das abnormale Verhalten der Milch nicht erkennen. (MZ. **20**. 143—44.) PROSKAUER.

Bang, *Experimentelle Untersuchungen über tuberkulose Milch.* Vf. behandelt 1. die Infektionsfähigkeit der Milch tuberkuloser Tiere. 2. Das Verhalten der Meiereiprodd. von tuberkuloser Milch. 3. Die Einw. der Wärme auf die Milch. Von 28 tuberkulosen Kühen, deren Euter von Tuberkulose nicht ergriffen war, war nur in zwei Fällen die Milch infektiös für Kaninchen. Durch das Zentrifugieren gelangte der gröfste Teil der Tuberkelbacillen in den Bodensatz, es blieben aber auch noch in der abgerahmten Milch so viel Tuberkelbacillen zurück, dafs dieselbe bei Einimpfung Tuberkulose erzeugte; Sahne in süfsem u. saurem Zustande, ebenso Buttermilch, süfse u. saure aus der Milch von einem tuberkulosen u. gesunden Euterviertel erzeugte Butter erwiesen sich virulent. Alle diese Verss. wurden mit sehr bacillenreicher Milch von stark vorgeschrittener Eutertuberkulose, wie sie im praktischen Leben kaum vorkommen dürfte, angestellt. Erwärmen auf 85° scheint zu genügen, um die Keime zu töten; sicher wirkt ein Erhitzen auf 100° C. (D. Z. f. Tiermed. **17**. 1—17; VNa. **6**. 7—8.) PROSKAUER.

Soxhlet, *Verbessertes Verfahren der Milchsterilisierung.* Vf. konstatiert zunächst, dafs alle seitherigen Verbesserungen für den Flaschenverschlufs des Milchsterilisierungsapparates nur Verschlechterungen seien. Als ein neuer u. wirklich besserer Verschlufs empfiehlt sich der folgende. Auf die gefüllte Flasche wird eine 4 mm dicke Gummiplatte gelegt, die genau der Gröfse der Öffnung entspricht u. während des Kochens durch ein kurzes, darüber geschobenes Rohrstück aus verzinntem Eisenblech am Herunterfallen verhindert wird. Während des Kochens kann nun die Luft ungehindert unter der lose aufliegenden Gummiplatte aus der Flasche entweichen. Öffnet man aber den Deckel des Kochtopfes, so dafs sich die Flaschen abkühlen, so wird die Gummiplatte durch den verminderten Luftdruck tief in den Flaschenhals hineingesogen u. die Flasche damit luftdicht verschlossen. Ein seitlicher Druck an die Gummiplatte genügt, um Luft eintreten zu lassen und die Flasche so beim Gebrauche zu öffnen. (MMW. 1891. Nr. 19 u. 20; Cm. **29**. 585. 1/8.) SACHSSE.

V. Budde, *Sieben Fälle von Leuchtgasvergiftung in einem Hause, welches mit Gasleitungen nicht versehen war.* Diese Vergiftungen kamen in einem kleinen Hause in der Stadt Nykjöbing paa Falster vor. Hervorgebracht wurden sie durch einen Röhrenbruch der Strafsenleitung in einer Entfernung von 2,3 m von der Aufsenwand des Hauses (**83**. 716). Die Strafse war nicht gepflastert, sondern zur Zeit von einer dicken Eisschicht bedeckt; der Boden bestand aus grobem Kies u. roch beim Auf-

graben stark nach Teer u. Leuchtgas. Vf. verbreitet sich am Schlusse über die Gefahren der Gasbeleuchtung u. wünscht eine Bevorzugung guten Petroleums, zumal da in der letzten Zeit wesentliche Fortschritte in der Herstellung der Petroleumintensivbrenner gemacht worden seien. (Ugeskr. for Läger **23**. Nr. 23—25; Hyg. Rundsch. **1**. 521. Juli.) PROSKAUER.

J. Mayrhofer, *Über den Kupfergehalt der Konserven.* Cu ist nach den Beobachtungen Vfs. in nahezu allen Gemüsekonserven vorhanden und entstammt entweder den zu deren Darst. verwendeten Cu-Gefäfsen oder ist direkt in Form von $CuSO_4$ zugesetzt. Der Saft von mit Zucker eingekochten Früchten enthält durchschnittlich pro Kilogramm 4—9 mg Cu, welches ausschliefslich aus den Cu-Gefäfsen herrührt, die sich erfahrungsgemäfs zum Kochen derartiger Prodd. am besten eignen. In den grünen Konserven schwankt der Cu-Gehalt zwischen 26—36 mg pro 1 kg, einmal wurden 76 mg pro 1 kg gefunden. Der Cu-Gehalt dieser grünen Konserven entstammt teils den Cu-Gefäfsen, teils einem Zusatz von $CuSO_4$, welch' letzterer den Konserven nach dem Erhitzen und Sterilisieren eine dem frischen Gemüse ähnliche grüne Färbung erteilt, während solche ohne Cu-Gehalt infolge ihrer gelblichen oder bräunlichen Farbe unverkäuflich sind. Da nach den Verss. Vfs. 20—24 mg Cu pro 1 kg Konserven zur Grünfärbung völlig ausreichend sind, so schlägt Vf. vor, genannte Cu-Menge als zur Färbung von Konserven als zulässig zu erklären u. nicht zu beanstanden. — In der Diskussion empfiehlt KARSCH die Annahme der in Frankreich festgelegten Grenzzahlen, BARTH weist darauf hin, dafs bei einigen Konserven, wie Erbsen, pflanzliche Färbemittel anwendbar seien, bei anderen, wie Bohnen, nicht. Die Angabe BARTH's, dafs Kühe 8 g $CuSO_4$ + 5 aq. pro Tag ohne Nachteil vertragen, erklärt MERKEL nicht für beweiskräftig, betr. der Ungefährlichkeit des Cu für den Menschen, hat aber chronische Cu-Vergiftungen noch nicht beobachtet. KAYSER warnt davor, den Cu-Gehalt der Nahrungsmittel als gleichgültig hinzustellen und hält die Unlöslichkeit der Cu-Verbb. in den Konserven nicht für erwiesen, was HILGER mit dem Hinweis auf die Unlöslichkeit aller Cu-Verbb. mit den Eiweifsstoffen u. das normale Vorkommen von Cu im menschlichen Körper widerlegt. Der Ref. d. ChZ. verweist auf die umfassenden, vor 25 Jahren veröffentlichten Arbeiten von ULEX über das Vorkommen von Cu im Tier- u. Menschenkörper, in Pflanzenstoffen etc. KÖHLER teilt mit, dafs auffallend grün gefärbte Bohnenkonserven in der Weise dargest. werden, dafs während des Kochens derselben in einem Cu-Gefäfse ein elektrischer Strom durch das Ganze geleitet werde, wobei das Cu des Kessels als Anode diene. — Die Versammlung will eine bestimmte Stellung zur Zeit in dieser Angelegenheit noch nicht einnehmen und weitere Verss. und Erfahrungen abwarten. (VBayr. 1891. [18/7.*]; ChZ. **15**. 1054.) HEFELMANN.

Hilger und **von Raumer**, *Über den Quecksilbergehalt der Luft in Spiegelbeleganstalten.* Die Verss. wurden in der Art angestellt, dafs durch ein mittels eines Asbestpfrofens geschlossenes, mit Blattgold gefülltes Glasröhrchen bestimmte Mengen Luft des Belegsaales der betr. Fürther Spiegelbeleganstalt durchgesaugt wurden. Es fand sich durchschnittlich 0,28 mg dampfförmiges Hg in 1 cbm der Luft des gut gelüfteten Belegsaales, während RENK 2,0 mg gefunden, der die direkt über einer Hg-Fläche befindliche Luft abgesaugt und unters. hatte. Nach den Unterss. v. RAUMER's atmet sonach ein Arbeiter bei 8 stdgr. Arbeitszeit in einem gut gelüfteten Belegsaale 0,9 mg Hg in Dampfform ein, innerhalb eines Jahres mithin 0,25 g, welche Menge wohl kaum als gesundheitsschädlich zu erachten ist. In dem nichtgelüfteten Lagerraum der belegten Spiegelscheiben fanden sich 0,6 mg, direkt an den Belegtischen 0,95 mg Hg vor. — KÖHLER macht darauf aufmerksam, dafs zur Verhütung Intoxikationen vor allem eine gute Ventilation nötig sei, übrigens sei auch besondere Achtsamkeit auf die Kleidung zu verwenden, in denen sich mit der Zeit weit gröfsere

Hg-Mengen ansammeln können, als in der jeweiligen Luft, so dafs sich der Arbeiter selber eine an Hg-Dampf reichere Atmosphäre schaffe. (VBayr. 1891. [18/7.*]; ChZ. **15.** 1055.) Hefelmann.

Th. Weigle, *Über Zuckerhonig.* Unter diesem Handelsnamen kommt in jüngster Zeit ein Substitut für Bienenhonig auf den Markt, das weit billiger als letzteres ist, aus W., Invertzucker, sehr geringen Mengen Mineralstoffen und freier Säure besteht, u. welchem künstlich der charakteristische Geschmack u. der Geruch des Bienenhonigs gegeben worden sind. Das Kunstprod. kommt in chemischer wie physikalischer Hinsicht einem Bienenhonig von bester Beschaffenheit vollkommen gleich, so dafs nach Ansicht Kayser's vermutlich als wesentliches Erzeugnis der Bienenzucht nur noch das Bienenwachs übrig bleiben wird. (VBayr. 1891. [17/7.*]; ChZ. **15.** 1053.) Hefelmann.

Josef Malfatti, *Eine neue Verfälschung des Zimmtpulvers.* In Österreich wurde von den Behörden die Verfälschung des Zimmtpulvers durch gemahlene Haselnufsschalen bekannt gegeben. Auf Veranlassung Möller's hat Vf. die mikroskopische Untersuchung dieses Verfälschungsmittels unternommen u. teilt die Ergebnisse jetzt mit. Als charakteristisches Unterscheidungsmerkmal von der Zimmtrinde wird die lose Verbindung der Steinzellen hervorgehoben, welche selbst im groben Pulver sich voneinander trennen, was beim Zimmt nicht vorkommt. Das braune, die Schale auskleidende Gewebe bleibt in etwas gröfseren Partien vereinigt u. kann nicht leicht mit dem Korke der Zimmtrinde verwechselt werden. Aufserdem finden sich im Pulver zu mehreren verbunden kleine Spiroiden u. teilweise ganze, zum gröfsten Teile jedoch wegen ihrer Starre gebrochene Haare. (ZNH. **5.** 133—34. Juli. Innsbruck. Pharmakol. Inst.) Proskauer.

Pharmazeutische Chemie.

E. H. Farr und **R. Wright**, *Die lösende Wirkung von Alkohol verschiedener Konzentration auf einige zur Darstellung pharmazeutischer Tinkturen verwandte Drogen.* Zur Extraktion von Jaborandi erwies sich ein 50%-iger A. am geeignetsten, wie die folgende Tabelle der in elf Versuchsreihen erhaltenen Durchschnittszahlen ergiebt:

A. von	80	70	60	50	40%
Gramm Alkaloid in 100 ccm Tinktur	0,082	0,089	0,095	0,105	0,103
Gramm Extraktivsubstanz in 100 ccm Tinktur . .	4,32	4,65	4,95	5,08	5,13

Bei gleichstarkem A. werden die gröfsten Gehalte an Alkaloid und Extraktivsubstanz durch kontinuierliche Perkolation erhalten. (PTr. [3.] **22.** Nr. 1097. 1—4.) Bodländer.

E. Sochalzewski, *Antipyrinchininvalerianat.* Zur Darst. desselben löst man 10 g Chininvalerianat in so viel 90%ig. A. auf, dafs gerade eine gesättigte Lsg. entsteht, andererseits 10 g Antipyrin in möglichst wenig W., mischt beide Fll., giefst die Mischung in eine Schale und bringt sie in einen Trockenschrank. Die Temperatur des letzteren übersteige nicht 50°, da sich das Salz sonst leicht gelb färbt. Man erhält nach obiger Vorschrift sehr schöne Krystalle. (Bull. comm.; ApZ. **6.** 415.) Hefelmann.

R. Schreber, *Das Sieden von Ammoniak haltendem Glycerin.* Vf. stellt aus dem Referate der PCH. über die Glycerinfrage einige Sätze zusammen, welche die Widersprüche festlegen sollen, in welche sich E. Ritsert bei Verteidigung seiner in das

Arzneibuch aufgenommenen Reinheitsprobe des Glycerins verwickelt hat (vgl **91.** II. 91. 105. 233). An Stelle des Ausdruckes im Arzneibuch: „Erhitzen bis zum Sieden", schlägt Vf. auf Grund seiner Verss. (**91.** II. 105) vor, zu setzen: Schnelles Erhitzen in enghalsigen Gefäſsen bis auf 85°. (ApZ. **6.** 384.) HEFELMANN.

E. Ritsert, *Das Sieden einer Glycerinammoniakmischung.* Vf. erwidert auf die summarische Kritik SCHREBER's (vgl. vorst. Referat) in persönlicher Polemik, ohne das eigentliche Thema zu behandeln oder neue Gesichtspunkte in die Frage einzuführen. (ApZ. **6.** 401—2). HEFELMANN.

M. Choay, *Reindarstellung des Kreosots.* Vf. empfiehlt nachstehende Methode zur Abscheidung der durch Dest. schwer zu entfernenden Reste Phenol aus dem Kreosot. Das Destillat vom K. 200—210° wird mit Glycerin u. darauf mit W. versetzt, worauf das Phenol in Lsg. geht. Das gewaschene Kreosot wird hierauf getrocknet u. im Vakuum destilliert. Auf diese Weise soll eine farblose Fl. von angenehm guajakolartigem Geruche erhalten werden, welche weder auf den Magen, noch bei subkutaner Anwendung auf die Haut unbeabsichtigte Nebenwirkk. herbeiführt. (Rep. de Pharm. 1891. 259; PZtg. **36.** 435. 11/7.) PROSKAUER.

Neumann Wender, *Über Gaultheriaöl.* Viele Gaultheriaöle des Handels besitzen einen an Phenol erinnernden Geruch, der zum Teil durch fremde Beimengungen, namentlich schlechter Kunstprodd. verursacht wird. Jedoch werden auch Kunstprodd. hergestellt, die sowohl rein, als auch in verd. alkoh. Lsg. einen mit dem natürlichen Öle nahezu vollkommen identischen Geruch besitzen. Die Unterschiede des künstlichen u. natürlichen Öles sind folgende: Letzteres ist eine farblose, an der Luft etwas rötlich werdende Fl., in A. ll., von schwach saurer Rk., D. 1,18, K. 220—222°, Brechungsindex D_n bei 15° 1,525, Esterzahl 263,2, Verseifungszahl 263,2, Jodzahl 34,5. Es besteht zu 90% aus Salicylsäuremethylester u. zu fast 10% aus Gaultherilen. Das künstliche Öl ist reines Methylsalicylat, K. 219—221°, D^{15}. 1,870, D_n bei 15 = 1,532, Ester- u. Verseifungszahl 286,6, Jodzahl 21,9. Es dreht wegen Mangels eines Terpens die Polarisationsebene nicht wie das Naturprod. nach links. Die Abwesenheit eines Terpens läſst sich nun zur Unterscheidung beider Sorten verwerten. Während das natürliche Öl in 1 ccm A. gel. u. mit 1 ccm konz. H_2SO_4 u. zwei Tropfen Furfurolwasser gemischt, beim Erwärmen eine tief violettbraune Farbe annimmt, giebt das Kunstprod., so behandelt, eine schwach rosenrote Färbung, die sich beim Stehen in schwach Rotviolett umwandelt. — Beide Öle werden oft mit Sassafrasöl verfälscht; auch Petroleum hat man beobachtet. Eine beliebte Verfälschung ist das als Niobeöl bezeichnete Methylbenzoat (D. 1,095). In dem dem Vf. vorliegenden Methylsalicylat (künstl.) war Benzoësäure nicht nachweisbar. (ZÖA. **29.** 359—61. 10/7. [Juni.] Czernowitz.) PROSKAUER.

F. Goldmann, *Über Europhen, einen neuen Jodersatz.* Europhen ist das Isobutyl-o-kresoljodid, zu dessen Darst. das aus Isobutylalkohol und o-Kresol in Ggw. von $ZnCl_2$ bei höherer Temperatur gewonnene Isobutyl-o-kresol in wss. alkal. Lsg. mit Jodjodkalium behandelt wird. Anstatt des Jods selbst kann man auch Jod in statu nascendi verwenden. Das Europhen fällt als gelber, amorpher Nd. u. enthält 27,6% Jod, dem man vorläufig entsprechend seiner Entstehung (mittels Jod in alkal. Lsg. = Hypojodit) die Konstitution

$$HJ < \begin{matrix} OC_6H_3 < \begin{matrix} C_4H_9 \\ CH_3 \end{matrix} \\ OC_6H_3 < \begin{matrix} C_4H_9 \\ CH_3 \end{matrix} \end{matrix}$$

geben wird. Das Europhen hat einen spezifisch aromatischen Geruch (nach Safran), ist in A., Ä., Chlf. Kollodium leicht löslich. Man kann auch 25%ige Lösungen in Olivenöl damit herstellen. Beim Auflösen des Europhens bleibt leicht ein Bodensatz, welcher aus einer in W. l. Jodverb. besteht; dagegen bleiben Öllsgg. etc. beim Aufbewahren klar. Die eben erwähnte Jodverb. ist bereits im Europhen vorhanden u. nimmt ihr Gehalt mit dem Fort-

schreiten des Trocknens des Präparates zu. Die in W. l. Verb. ist unl. in A., Ä. u. Chlf. Es scheint, als ob das Europhen beim Zusammentreffen mit W. geringe Mengen Jod abgiebt, welche sofort gebunden werden u. dadurch die l. Verb. bilden. Will man im Europhen den Gehalt an freiem Jod bestimmen, so darf man nicht mit Jodkalium-haltigem W. extrahieren, da sich KJ dem Präparate gegenüber nicht indifferent verhält, sondern Jod abspaltet; vielmehr läfst sich das freie Jod schon mit W. auswaschen. Vf. bestimmte in den verschiedenen Präparaten im Mittel 0,03°/₀ freies Jod. Reinigt man das Europhen, ähnlich wie dies Reuter für das Aristol angegeben hat, derart, dafs man in A. l. u. durch W. fällt, so gewinnt man ein Präparat, welches nicht mehr die antibakteriellen Eigenschaften der ursprünglichen Verb. besitzt (Siebel **91.** II. 437). Vf. bespricht die therapeutische Verwendung des Europhens, über die wir nach dem Original referieren. (PZtg. **36.** 440—42. 15/7.)

Proskauer.

P. J. Eichhoff, *Über dermatotherapeutische Erfolge mit Europhen, einer neuen Jodverbindung.* Das Europhen ist als ungiftig anzusehen, erwies sich, wie an einzelnen Fällen dargethan wird, als gutes Antisyphiliticum und liefs sich auch bei einigen nicht syphilitischen Hautaffektionen vorteilhaft als Heilmittel verwenden. (TMon. 1891. Juli. Sep.-Abdr. einges. vom Vf.) Proskauer.

Siebel, *Über Jodophenin.* Dieses von J. D. Riedel dargestellte Jodderivat des Phenacetins ist an der Luft beständig, giebt aber sofort in Berührung mit W. grofse Mengen Jod ab; in A., Ä. u. Chlf. l. sich die Verb. unter Zers. Die Wirkung des Jodophenins ist als gleichwertig mit derjenigen des freien Jodes anzusehen; darauf beruhen auch seine antibakteriellen Eigenschaften. Die Angabe, dafs das Jodophenin noch in einer Verd. von 1 : 50 000 Staphylokokken in 5 Min. vernichte, beruht wohl auf einem Irrtum. Aber gerade in der starken Jodabspaltung liegt das Unzuträgliche für die therapeutische Anwendung des Mittels, da es die Haut braun färbt u. Reizerscheinungen verursacht. Eine Jodintoxikation bei geringen innerlichen Dosen ist ebenfalls möglich. Will man Jodwirkungen erzielen, so bediene man sich des reinen Jodes, das sich auch besser dosieren lasse. (DMZ. 1891. 527; PCH. **32.** 406—7. 9/7.) Proskauer.

G. Barbey, *Eukalyptoresorcin.* Dasselbe bildet sich bei der Einw. von Resorcin auf Eukalyptusöl. Resorcin wird in Chlf. gel. und im Überschufs mit Eukalyptusöl zusammengebracht. Die Verb. bildet feine Nadeln, ist unl. in W., in A., Ä., Chl. ll. u. giebt bei der fraktionierten Dest. verschiedene flüssige u. festwerdende Anteile. Naphtol, Pyrogallol und Pikrinsäure geben ebenfalls mit Eukalyptol Verbb. von campherartigem Geruche, wie das Eukalyptoresorcin selbst. (Bull. commerc.; PP. **24.** 466. 28/6.) Proskauer.

Extraktion *der Parfums mit Hilfe von Vaseline.* Die Vaseline besitzt die Fähigkeit, Parfums zu lösen u. in sich aufzunehmen, ohne deren charakteristischen Geruch zu modifizieren. Man prefst die Blüten mittels Filterpressen aus, die man mit 50° w. W. umspült. Die Vaseline läfst man langsam zu der Presse hinzutreten, nachdem man erstere auf 60° C. erwärmt hat und durch warmes W. auf dieser Temperatur erhält. Am Ausgange der ersten Filterpresse befindet sich eine ebensolche zweite u. s. f., bis eine völlige Sättigung herbeigeführt ist. Um die Essenzen wieder zu extrahieren, werden sie mit Wasserdampf destilliert. Man kann die Vaselineparfums durch Kälte zum Erstarren bringen und so aufbewahren, ohne dafs die Riechstoffe dabei entweichen. (Génie civ. 1891. Mai; JPCh. [5.] **24.** 65—66. 15/7.)

Proskauer.

B. Fischer, *Dermatol, ein Ersatz für Jodoform.* Nach Fischer kann man das Dermatol (**91.** II. 274) aus 15 Tln. kryst. Wismutnitrat erhalten, das man in 30 Tln. Eg. l., mit 200—250 Tln. W. verdünnt u. filtriert; hierzu setzt man unter Umrühren eine noch warme Lsg. von 5 Tln. Gallussäure in 900 Tln. W. hinzu. Der entstehende

gelbe Nd. wird zuerst durch Dekantieren und dann durch Filtrieren gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagiert u. keine HNO_3-Rk. (mit Diphenylamin) mehr zeigt, schliefslich bei 100° getrocknet. Die Verb. ist Wismutsubgallat von der Zus. $C_6H_2(OH)_3.COOBi(OH)_2$, ein safrangelbes, geruchloses Pulver, von schwach saurer Rk. auf Lackmus, unl. in W., A. u. Ä. Das Präparat darf keine freie Gallussäure enthalten; man prüft es darauf, indem man 1 g mit Ä. oder A. schüttelt. 0,5 g sollen sich in 5 ccm Natronlauge klar lösen, andere Wismutsalze würden eine Fällung geben. Ferner darf 1 g geglüht, in verd. H_2SO_4 gel., im Marsh'schen Apparate, keine As-Rk. liefern. Schliefslich soll 0,5 g Dermatol, in 3 ccm verd. H_2SO_4 gel., mit Diphenylamin, in konz. Schwefelsäure gel., sofort keine Blaufärbung verursachen. (PZtg. 1891. 400; ChZ. **15**. Rep. 198. 25/7.) Proskauer.

E. Valenta, *Über den Lerchenterpentin.* Die untersuchten Proben waren sehr rein, klar, von angenehmem Geruche, dickflüssig, das daraus dargest. äther. Öl war eine schwachgelbliche Fl. von citronenartigem Geruche u. linksdrehend. Die Hauptmasse des Öles dest. bis 157°. Die Destillate waren farblos u. drehten nach links; D^{15}. 0,8604 und Jodzahl 201. Das vom äther. Öl befreite Harz war bernsteingelb, wenig spröde, drehte in Aceton gel. die Polarisationsebene nach links, l. zum gröfsten Teil in 95%-igem h. A. Dieser Anteil besafs die Säurezahl 95. Die Harzsäure scheint der Elementaranalyse nach Abiëtinsäure zu sein. (Centralorg. f. Warenk. u. Technol. 1891. Nr. 4; ZÖA. **29**. 344—45. 30/6.) Proskauer.

F. Giesel, *Über ein neues Alkaloid der javanischen Cocablätter und Bemerkung zum Hygrin.* Vf. erhielt bei Verarbeitung von 20 kg einer schmalblättrigen Coca aus Java 1 kg Cinnamylcocaïn, während etwa die dreifache Menge, aufser etwas Cocaïn, nicht krystallisierbar blieb. Aus den Mutterlaugen davon isolierte Vf. ein Alkaloid als bromwasserstoffsaures Salz, das dem Rechtscocaïn ähnelte u. von Einhorn synthetisch aus Rechtsecgonin dargestellt war. F. des Bromhydrates 49° C. Verschieden vom Rechtscocaïn ist das Chlorhydrat des Alkaloids; letzteres ist leichter l. in W. als jenes, weniger l. in A. Die Salze des neuen Körpers werden noch aus sehr verd. Lsg. mit Kaliumdichromat krystallinisch gefällt, was Cocaïn und Rechtscocaïn nicht thun; der polarisierte Lichtstrahl wird nicht merkbar abgelenkt. Konz. HCl spaltet die Base in Benzoësäure und das salzsaure Salz eines Ecgonins, ohne wie Rechtscocaïn ein in konz. HCl wl. Zwischenprod. zu liefern. Am deutlichsten treten die Unterschiede bei der freien Spaltbase auf, deren weitere Unters. C. Liebermann übernommen hat. Vf. hat die amerikanischen Truxilloblätter gleichfalls auf das beschriebene Alkaloid hin untersucht; die Unters. verlief resultatlos, dagegen wurde, wie bei den Javablättern, so auch hier eine dem Hesse'schen Hygrin (**89**. I. 540) ähnliche Base angetroffen. Das Hygrin von Hesse u. dasjenige, welches C. Liebermann (l. c. u. **91**. I. 544) untersucht haben, sind, wie Vf. betont, verschieden, was Hesse in einer in neuester Zeit erschienenen Publikation zugiebt. Das an Liebermann vom Vf. zur Unters. abgegebene Hygrin war keine einheitliche Substanz, sondern bestand aus einer Reihe von Basen, die in k. W. ll. sind, wl. in w. W. Dieses Hygrin wird sich, infolge des Verhaltens seiner Lsgg. Alkalien gegenüber (beim „Aussalzen"), kaum im Rohcocaïn finden, dagegen in den wss., alkal. Fällungslaugen, Hesse's Hygrin aber wird im Rohcocaïn selbst vorkommen. Letzteres wird sich durch die blaue Fluoreszenz bemerkbar machen, die auch nach dem Zusatz von $KMnO_4$ bestehen bleibt, ersteres Hygrin wird durch $KMnO_4$ zerstört. Daher ist auch die Darstellung beider Hygrine eine verschiedene. Die Blätter enthalten oft bis zu 0,2% Hygrin, welches ein Bestandteil derselben u. kein Zersetzungsprod. ist. (PZtg. **36**. 419—20. 4/7. Braunschweig.) Proskauer.

Niederstadt, *Die Bananen.* Die unreifen, auch reifen Bananen enthalten bis 70% W., der Stärkegehalt in ersteren beträgt 12%, in letzteren sind 20% Trauben-

zucker und ca. 4% Rohrzucker enthalten. Fettes Öl und Eiweifsstoffe machen die sonstigen Bestandteile aus. Die gedörrte u. geschälte Banane enthält:

Cellulose	2,07%	Pektin und Gummi	2,17%
Fett	2,25 „	Stärke	0,55 „
Proteïn	5,25 „	Asche	5,33 „
Freie Säure (Äpfelsäure)	0,67 „	Wasser	29,17 „
Traubenzucker, Rohrzucker	52,54 „	Die Asche enthält	0,54 „ Phosphorsäure.

Von den Bananen gehen ca. 280000 Ztr. nach den Vereinigen Staaten und 120000 Ztr. nach England. In Manila werden die Fasern der Blattstiele u. Schäfte nach Eintritt der Fäulnis auf Schiffstaue verarbeitet. (PCH. **32**. 416. 16/7.) PROSK.

W. G. Boorsma, *Die saponinhaltigen Bestandteile der Samen von Thea assamica.* Aus den Samen von Thea chinensis var. assamica isolierte Vf. neben 20% fetten Öls und 0,5% Caffeïns zwei saponinhaltige Körper, das *Assamin* und die *Assamsäure.* Letztere gehen in die wss. Auszüge der vorher entfetteten Samen und werden beim Eingiefsen der eingeengten W.-Extrakte in 95%ig. A. als gelatinöse Ndd. gefällt. Durch Ausfällen der Lsg. des mit verd. A. gereinigten W.-Rückstandes mit Pb-Acetat. Zers. des Pb-Nd., Lsg. des erhaltenen Pulvers in absol. A., Mischen der alkoh. Lsg. mit 4 Vol. Chlf., Filtrieren und Fällen der Chlf.-Lsg. mit Ä. erhält man *Assamsäure* als ein lichtbraunes, amorphes Pulver, ll. in W. Die wss. Lsg. der Säure, wie auch des Assamins wird durch Bleiessig niedergeschlagen. Es ist mit oranger Farbe, welche bald rot und allmählich blau-violett wird, l. in konz. H_2SO_4, mit gelber Farbe in rauchender HNO_3. Zus. $C_{18}H_{29}O_{10}$ (in Vacuo getrocknet) nach der Elementaranalyse, vielleicht auch $(C_{18}H_{28}O_{10})_{12} + H_2O$, entspr. der KOBERT'schen Hypothese. Die Spaltung mit 2%ig. HCl ergab 45,55% Sapogenin und 42,56% Glukose: aufserdem trat ein unreiner Körper von vanilleartigem Geruche auf. — Assamin u. Assamsäure fällen Eiweifs aus seinen Lsgg.; Assamin ohne Säurezusatz wenig oder gar nicht, nach Säurezusatz nur teilweise, Assaminsäure dagegen ohne Essigsäurezusatz quantitativ. Assamin bringt, Kaninchen appliziert, Tetanus und Herabsetzung der Herzaktion hervor. — Aus 2 kg Semina assamica erhielt Vf. 3 g Assamsäure; aus den entölten Samen dagegen 22,2, bezw. 15,63% Assamin. (Diss. Utrecht; ApZ. **6**. 366.) HEFELMANN.

Vittorio Venturini, *Der Gehalt verschiedener Extrakte an Alkaloiden.* Vf. hat Proben von pharmazeutischen Extrakten verschiedener Provenienz untersucht, wie sie im Handel vorkommen, und macht auf die grofse Verschiedenheit in dem Gehalt an Wertbestandteilen aufmerksam, die zwischen den einzelnen Proben vorhanden ist. Die untersuchten alkoh. Extrakte waren aus Brechnufs, Belladonna, Bilsenkraut, Aconit und Schierling (Conium maculatum). (Or. **14**. 181—92 Juni.) SACHSSE.

Crinon, *Über Strophantussamen.* Die Samen von Strophantus Kombé enthalten 9,5‰, von Strophantus glaber 50‰, von Strophantus hispidus 6,5‰ Strophantin, welches jedoch nur aus den beiden zuerst genannten in Krystallen erhalten wird, während die aus Str. hispidus gewonnene Base amorph ist. Letztere ist 2,5-mal weniger giftig, als die krystallisierte Base, so dafs 6,5 g von jener, 2,6 g von dieser entsprechen. Die Samen von Stroph. glaber sind fünfmal giftiger, als die von Kombé, u. diese letzteren wieder um ebenso viel giftiger als die Samen von Stroph. hispidus. Bei dieser grofsen Differenz in der Giftigkeit empfiehlt es sich, für den Arzneischatz nur eine Varietät als die offizinelle zu bezeichnen. (Rev. des Méd. nouv.; SüA. 1891. 118; ZÖA. **29**. 283. 20/7.) PROSKAUER.

Walter Bräutigam, *Über das Gelatinieren des Infusum foliorum Digitalis.* Vf. suchte die Frage des Gelatinierens von Infus. foliorum digit., über welches die ver-

schiedensten Vermutungen ausgesprochen worden sind, näher zu ergründen. Als Ursache wurde die Schleimsäure gehalten, welche auf die in den Fol. digit. enthaltenen Pektinstoffe einwirken soll. Ein Vers. damit — bis 1% einem Infusum zugesetzt u. 14 Tage lang bei Brüttemperatur belassen — ergab ein negatives Resultat. Ebenso verliefen Verss., bei denen das Infus. mit den zumeist verschriebenen Medikamenten (Amon. acet., Kal. nitric., Kal. acet., Natr. nitric., Natr. phosphor., Syrup. simpl., Phosphorsäure) versetzt, in verschlossenen Flaschen in Berührung blieb. Dahingegen zeigte eine offen gebliebene Flasche mit dem Infus. und einem Zusatz von Syrupus simpl. Gelatinierung und zwei andere mit Natriumphosphat-, bezw. Phosphorsäurezusatz schleimige Konsistenz. Diese u. andere Vorverss. zeigten, daſs ein Mikroorganismus das Schleimigwerden verursachte, welchen dem Vf. auch gelang, rein zu kultivieren. Über dieses Bakterium, welchen Vf. Micrococcus gelatinogenus nennt, wird demnächst berichtet werden. (PCH. **32**. 349—52. Dresden.) Prosk.

G. N. Vis, *Über ein neues antipyretisch wirkendes Chinolinderivat.* Wenn man den o-Oxychinolinäthyläther von Fischer u. Renouf (B. **17**. 759), F. 286°, mit HNO_3 oder mit Salpeterschwefelsäure behandelt, so entsteht neben einem in verd. Säuren unl. Dinitroprod. Mononitro-o-oxäthylchinolin, F. 128°, indem die Nitrogruppe die ana-Stellung besitzt. Der Mononitroäther bildet gelbe Nädelchen, ist unl. in W., ll. in h. A., wl. in k. A., säurehaltiges W. l. ihn leicht auf. Bei der Reduktion mit Sn u. HCl verwandelt er sich in das entspr. o-Oxäthyl-ana-amidochinolin, welches bei längerem Kochen mit Eg oder mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid in *o-Oxäthyl-ana-monoacetylamidochinolin* übergeführt wird. Dieses stellt das Antipyreticum dar und soll auſserdem neuralgische Wirk. besitzen. Es ist ll. in h., wl. in k. W. u. schm. bei 155°. (DRP., PCH. **32**. 433. 23/7.) Proskauer.

Agrikulturchemie.

Adolfo Casali, *Explosive Düngermischung.* Die Mischung bestand aus Knochenkohle, die mit Schwefelsäure aufgeschlossen war. Zu der sauren Mischung hatte man Chilisalpeter gesetzt und auſserdem enthielt dieselbe, von der ursprünglichen Verwendung der Knochenkohle in einer Zuckerfabrik her, noch sehr beträchtliche Mengen von Glykosen. (Staz. **20**. 491—93. Mai.) Sachsse.

H., *Die Kohlen- und Koksaschen in ihrem Werte als Düngemittel.* 14 Proben von Kohlen- und Koksaschen, die durch vorsichtiges Glühen bei Rotglut dargestellt waren, ergaben folgende Durchschnittszus.: 40,87% SiO_2, 27,12% Al_2O_3, 22,95% Fe_2O_3, 0,32% Mn_3O_4, Spur ZnO., 3,57% CaO, 1,45% MgO, 0,56% P_2O_5 2,37% SO_3, 0,81% K_2O (wenig Na_2O) Summe: 100,02. — Vf. glaubt, daſs die Aschen wegen ihres Gehaltes an $CaSO_4$, K_2O u. P_2O_5 und wegen der feinen Verteilung der letzteren in gesiebtem Zustande als Zusatz zu Komposthaufen für die Landwirtschaft von Vorteil wären. (ChZ. **15**. 915.) Hefelmann.

Adolfo Casali, *Die Exkremente der Seidenraupe als Dünger und als Nährstoff.* Die Exkremente werden gelegentlich als Nährmittel für junges Rindvieh angewandt, wozu sie ausgesiebt und mit Mehlabfällen, z. B. von Reismehl, vermischt werden. Diese Praxis ist schon sehr alt und hat gezeigt, daſs das Vieh diese Nahrung mit Begier friſst, daſs es aber während der Verdauung in eine Art fröhliche Trunkenheit gerät, welche zu Beschränkungen der Gabe dieses Futterstoffes zwingt. Vf. hat nun die Exkremente genau untersucht und vermutet in gewissen aromatischen Stoffen die Ursache dieser eigentümlichen Wirkungen. Der Wert der Exkremente als Dünger ist gering, dagegen bieten dieselben eine reiche Quelle zur leichten Darstellung von Chlorophyll für industrielle Zwecke. (Staz. **20**. 351—79. April.) Sachsse.

A. Müntz u. **A. Ch. Girard,** *Wert tierischer Abfälle als Stickstoffdünger.* Dieser Wert wird bemessen nach der Schnelligkeit, mit welcher die betreffenden Substanzen zu nitrifizieren vermögen. Vff. haben in dieser Beziehung Verss. angestellt, indem sie die zu prüfenden Substanzen in vergleichbaren Mengen einer gut nitrifizierenden Erde einverleibten und dann die nach bestimmter Zeit entstandenen Nitrate bestimmten. Sie teilen die aromatischen Abfälle in dieser Beziehung in drei Klassen ein. Zu der ersten gehören solche, welche so rasch nitrifizieren, daſs sie fast gleichwertig mit mineralischem Stickstoff gelten können, und ihren Stickstoff der Ernte verfügbar halten, zu welcher sie gegeben sind. Hierzu gehören: getrocknetes Blut, Hornmehl, Fleischmehl und Guano. Die zweite, umfassend geröstetes Ledermehl, Wollabfälle, Poudrette, wird erst späteren Ernten zu gute kommen, und die dritte Klasse, Ledermehl, ist wirkungslos. Verss. im Felde haben diese Klassifikation bestätigt. (Cr **112.** 1458—60. [22/6.*].) SACHSSE.

Roberts und Wing, *Entwertung von Stalldünger durch Auslaugen und Gärung.* Aus den Verss. wird es wahrscheinlich, daſs Pferdedünger, der locker auf einen Haufen geworfen wird, innerhalb eines halben Jahres im Freien fast die Hälfte seines Düngerwertes einbüſst, daſs eine festgelagerte Mischung aus Pferde- und Kuhdung, die so gelagert ist, daſs alles auffallende W. rasch durchsickert, ebenso beträchtliche Verluste erleidet, ferner daſs kein bemerkenswerter Verlust stattfindet, wenn man den Dünger einfach trocknet. (BIED. **20.** 437—38. Juli.) SACHSSE.

A. Stutzer, *Verfälschung der Thomasschlacke mit Martinschlacke.* Eine Martinschlacke enthielt:

P_2O_5	CaO	SiO_2	Fe_2O_3	MgO	MnO etc.
11,44	40,86	14,31	17,85	9,98	5,56.

Erfahrungen über die Düngerwirkung der Martinschlacke liegen nicht vor, man muſs daher den Verkauf derselben unter dem Namen Thomasschlacke als Fälschung ansehen. (Zeitschr. d. landw. Ver. f. Rheinpreuſsen 1891. 144—45; BIED. **20.** 501. Juli.) SACHSSE.

S. Winogradsky, *Bildung und Oxydation der Nitrite während der Nitrifikation.* Durch die Arbeit von MÜNTZ (**91.** II. 40) wird Vf. veranlaſst, seine neueren Resultate zu veröffentlichen. Er hat früher (**91.** I. 327) gezeigt, daſs das Hauptprodukt bei Nitrifikation in Reinkulturen salpetrige Säure ist. Man begreift dann nicht, wie in einem nitrifizierenden Boden sich die Nitrate bilden. MÜNTZ hat in seiner oben zitierten Arbeit diesen Vorgang auf anorganische Prozesse zurückgeführt, die wenigstens nur sehr mittelbar mit der physiologischen Verbrennung zusammenhängen. Vf. weist indes nach, daſs auch hier Organismen direkt mit im Spiele sind, u. zwar keineswegs die gewöhnlichen Verbrennungsorganismen. Um den fraglichen Organismus zu isolieren, benutzte Vf. gallertartige Kieselsäure, die mit der Kulturflüssigkeit des Salpetrigsäurefermentes imprägniert war. Dieses Mittel wurde mit einer Kultur aus einer stark nitrifizierenden Erde (von Quito, Äquator) geimpft, u. alsbald erschienen Kolonien, die zwei verschiedenen Organismen angehörten. Einer derselben war der gesuchte, er bildet Stäbchen von unregelmäſsiger Form u. hat keine Ähnlichkeit mit dem Salpetrigsäurefermente derselben Erde. In Lsgg. von Nitriten eingesät, verwandelt er dieselben rasch in Nitrate. Seitdem hat Vf. dasselbe Ferment auch in anderen Erden gefunden. Merkwürdigerweise oxydiert das bisher isolierte Ferment aus der Erde von Quito Ammoniak nicht. Eingesät in ammoniakalische Lsgg., welche durch das Salpetrigsäureferment sehr leicht nitrifiziert werden, giebt er weder Nitrite, noch Nitrate. (Cr. **113.** 89—92. [13/7*.].) SACHSSE.

R. Warington, *Nitrifikation.* (JCh. **59.** u. **60.** 484—529. Juli. — C. **91.** II. 202.) SACHSSE.

Th. Schlösing jun., *Die Atmosphäre des Ackerbodens.* (An. [6.] **23.** 362–87. Juli. — C. **89.** II. 984.) SACHSSE.

Aimé Girard, *Vernichtung der Peronospora Schachlii durch Kupferverbindungen.* Rüben, welche von der Peronospora befallen waren, wurden mit einer Kupferbrühe besprengt, welche 3% Kupfersulfat u. 3% Kalk enthielt. Auf 1 ha kamen 5 hl, die Kosten (Handarbeit u. Material) überstiegen nicht 14 Frs. pro ha. Der Erfolg war ein ausgezeichneter, die Krankheit verschwand u. die Vegetation blieb bis zum Schlusse normal. (Cr. **112.** 1523–25. [29/6*.].) SACHSSE.

P. Pichard, *Einflufs des Eisen- und Kalksulfats auf die Erhaltung des Stickstoffes in dem unbestandenen Boden und auf die Nitrifikation.* Vf. weist den günstigen Einflufs beider Substanzen nach. (Cr. **112.** 1455—58. [22/6.].) SACHSSE.

Rübendüngungsversuche der dänischen Zuckerfabriken. Während die Furcht vor Anwendung des Chilisalpeters für Zuckerrüben in Deutschland nach den Erfahrungen der letzten Jahre sich gelegt hat, nährte man in Dänemark noch ein gewisses Bedenken gegenüber den in Deutschland gewonnenen Resultaten, wonach die Benutzung von Chilisalpeter unter Voraussetzung einer hinreichend veredelten Rübensorte, hinreichendem Phosphorsäurereichtume des Bodens u. hinreichend dichtem Pflanzenbestande vollständig gefahrlos sein sollte. Das etwas wärmere Klima Mitteldeutschlands bedingt eine frühere u. vollständigere Reife, es liefs sich wohl denken, dafs eine reichliche N-Düngung die Reife der Rübenernte noch mehr verlangsamen werde u. deshalb in den nördlicheren Ländern von geringerem Nutzen wäre. Andererseits wäre es aber auch möglich, dafs eine so schnell wirkende N-Nahrung, wie der Salpeter, in einem hinreichend frühen Stadium der Wachstumsperiode gegeben, das Wachstum fördern u. den Ernteertrag erhöhen würde, ohne weiteren schädlichen Einflufs auf die Zuckerbild. u. Reife. Die dänischen Zuckerfabriken liefsen nun möglichst exakte Feldversuche zur Beantwortung dieser Frage ausführen, aus denen folgende Hauptresultate sich ergeben haben: 1. 200 Pfd. Chilisalpeter pro dänische Tonne Land bei Ggw. von hinreichenden Phosphorsäuremengen wirken absolut vorteilhaft auf die Rübenkultur, selbst auf sehr dungkräftigen Boden, u. üben keinen schädlichen Einflufs auf die Qualität der Rüben aus. 2. Eine Gabe von 400 Pfund Chilisalpeter pro Tonne Land bei Ggw. von hinreichender Phosphorsäure lohnt sich auf dungkräftigem Boden weniger gut, als die kleinere Gabe von 200 Pfd., und sie bleibt nicht ganz ohne verringernden Einfluls auf die Qualität der Rüben. Auf magerem Boden ist die starke Düngung aber sehr lohnend u. ohne schädliche qualitative Wirkung. 3. Die ganze oder teilweise Verwendung des Chilisalpeters als Nebendüngung hat keinen Vorteil gegenüber der Einverleibung des Düngers unmittelbar vor der Saat. 4. Die einseitige Phosphorsäuredüngung lohnt sich nur auf magerem Boden u. hat keinen Einflufs auf die Qualität der Rüben. (BIED. **20.** 444—50. Juli.) SACHSSE.

Versuchsstation Danzig, *Untersuchung verschiedener Möhrensorten.* I. Vogesische Möhren, kurz u. gedrungen. II. Englische Riesenmöhren, lang:

	Wasser	Proteïn	Fett	N-freie	Rohfaser	Asche
I.	87,60	1,37	8,58	0,34	1,02	1,09
II.	88,62	0,97	8,27	0,42	1,01	0,71.

(Westpreufs. landw. Mitteil. **14.** 70; BIED. **20.** 497. Juli.) SACHSSE.

Roberts u. **Wing**, *Wirkung verschiedener Fütterung auf Lämmer.* Vff. können die Ergebnisse früherer Versuche bestätigen, nach welchen N-haltige Fütterung stark auf die Erzeugung der Wolle zu wirken scheint. Aus allen Verss. geht hervor, dafs Mais als ausschliefsliches Körnerfutter nicht den besten Erfolg bei Aufzucht oder Mästung der Tiere erzielt, weder was Güte, noch die Sparsamkeit der Produktion

betrifft, u. daſs der Wasserverbrauch besonders bei den Lämmern ein guter Maſsstab für die Gewichtszunahme ist. (BIED. **20.** 456—58. Juli.) SACHSSE.

C. M. Wade, *Chemische Studie an Poa pratensis.* Die Untersuchung verschiedener Wachstumszustände ergab, daſs anfangs N-freie Extraktstoffe u. Rohfaser zunehmen, das Eiweiſs sich dagegen vermindert, daſs mithin der Nährwert des Grases am gröſsten ist, wenn es noch sehr jung ist, u. daſs er bei der weiteren Entwickelung des Grases rasch abnimmt. Bis zur Blüte nimmt die Trockensubstanz zu, und dadurch wird dem Verluste an prozentischem Nährstoffgehalte entgegengewirkt. Nach der Blüte büſst das Gras an Wert ein, indem sich die Rohfaser vermehrt und die Kohlehydrate abnehmen, aus denen wahrscheinlich Cellulose entsteht. Zu dieser Zeit wird das Gras schwer verdaulich u. wenig schmackhaft. (BIED. **20.** 496. Juli.) SACHSSE.

N. T. Lupton, *Die Wirkung des Fütterns mit Baumwollsaat u. Baumwollsaatmehl auf die Butter.* Die Butter von Kühen, welche mit Baumwollsaat und Baumwollsaatmehl gefüttert wurden, zeigte einen bemerkenswert erhöhten F., und zwar erreicht die Erhöhung 8—9° u. einen dem entsprechend niedrigen Gehalt an flüchtigen Fettsäuren, während D unverändert blieb. Der Reichtum des Baumwollsaatmehles an Proteïn macht dasselbe in erster Linie geeignet, zur Mischung mit N-armem Futter, wie Ensilage oder Baumwollsaatschalen, zu dienen. Die Farbe der Butter wurde durch diese Futtermittel nicht geändert. (JAm. **13.** [4.]; Anl. **16.** 145 bis 148.) HEFELMANN.

Analytische Chemie.

Rodolfo Namias, *Methode zur schnellen Ausführung von Schlackenanalysen.* Um in Schlacken in einem Tage den Gehalt an Kieselsäure, Eisen, Thonerde u. Mangan bestimmen zu können, teilt man das Filtrat von der wie sonst unl. gemachten SiO_2 in zwei gleiche Teile. Den einen, der keine HNO_3 und HCl in nicht zu groſsem Überschuſs enthalten darf, behandelt man mit etwas Bromwasser, verjagt das Brom durch Kochen, neutralisiert fast völlig mit Natriumcarbonat und trägt so viel aufgeschlämmtes Zinkoxyd ein, daſs etwas ungel. bleibt. Man erhitzt fast zum Kochen und bestimmt das *Mangan* nach der VOLHARD'schen Methode durch Titrieren mit Kaliumpermanganat. Darauf versetzt man mit HCl, bis alles gelöst ist, verjagt das Chlor durch Kochen, neutralisiert einen Teil der überschüssigen Säure, fügt Jodkalium zu, kocht u. fängt das nach der Gleichung:

$$Fe_2Cl_6 + 2KJ = 2KCl + 2FeCl_2 + J_2$$

entbundene Jod in titrierter Thiosulfatlösung auf, die sich in einem Aufsatz auf dem Kochkolben befindet. Der Überschuſs an Thiosulfat wird zurückgemessen und das so gefundene Jod durch Multiplikation mit 0,4409 auf *Eisen* umgerechnet.

Zu der anderen Hälfte des Filtrates von der SiO_2 wird Natriumdicarbonat im Überschuſs und darauf Brom zugesetzt u. $^1/_2$—$^3/_4$ Stde. unter weiterem Bromzusatz erwärmt, wobei alles Mangan in MnO_2 übergeht. Man versetzt mit Essigsäure, wodurch $CaCO_3$ u. $MgCO_3$ gelöst werden, setzt Salmiak u. NH_3 zu, filtriert den aus Al_2O_3, Fe_2O_3 u. MnO_2 bestehenden Nd. ab, wäscht aus, glüht u. wägt. Nach Umrechnung des vorher gefundenen Mangans auf Mn_3O_4 u. des Eisens auf Fe_2O_3 erhält man die *Thonerde* aus der Differenz. Der nach dieser Methode erhaltene Nd. enthält nur Spuren von Kalk oder Magnesia. Essigsäure löst in Abwesenheit anderer organ. Säuren das MnO_2 gar nicht auf. (St. **11.** 579—80.) BODLÄNDER.

R. Kayser, *Über Kapillaranalyse.* Vf. empfiehlt die Anwendung dieser Methode bei der Unters. von Nahrungsmitteln, Genuſsmitteln u. Gebrauchsgegenständen,

z. B. bei der Unters. von Rotweinen, von Safran u. anderen Farbstoffen. MEDICUS teilt mit, dafs das Verfahren in Fabriken schon vielfach angewendet werde. (Vgl. GOPPELSRÖDER (89. II. 52); die ersten kapillaranalytischen Verss. dürften in den längst vergessenen „Professorenkleckseen“ RUNGE's zu suchen sein. D. Ref.) (VBayr. 1891. [18/7.*]; ChZ. 15. 1054—55.) HEFELMANN.

Ed. Donath, *Zur analytischen Anwendung von Barium- und Wasserstoffsuperoxyd.* 1887 (S. 285) hatte Verfasser BaO_2 als Aufschliefsungsmittel, speziell für *Chromeisenstein*, empfohlen. KINNICUT und PATTERSON war es nicht gelungen, nach diesem Verfahren pennsylvanischen Cr-reichen Chromeisenstein aufzuschliefsen, und ersetzten die fünffache Menge BaO_2 durch die 20fache Menge eines Gemisches gleicher Teile BaO_2 u. Na_2CO_3. Vf. hat auf Grund neuerer Erfahrungen bei Analysen von Chromeisenstein gefunden, dafs bei Ersetzung der ursprünglich von ihm angegebenen Menge BaO_2 durch das Doppelte sich auch Cr-reiche Chromeisensteine völlig aufschliefsen lassen. Bei dieser Gelegenheit empfiehlt Vf. nachdrücklich die ZULKOWSKI'sche jodometrische Methode zur titrimetrischen Chromsäurebestimmung an Stelle der veralteten Ferroammonsulfatmethode. — BaO_2 eignet sich auch sehr gut zur Aufschliefsung von chromhaltigen Mineralien (z. B. Kämmerit), Schlacken, Bleigläsern u. Thonen, wobei auf den SiO_2-Gehalt des BaO_2 Rücksicht genommen werden mufs. — Unter Hinweis auf die Arbeiten von HANOFSKY im Jahre 1884 u. vom Vf. und R. ZELLER berichtigt Vf. JANNASCH u. MAC GREGORY (91. I. 1002), welche die Idee der Fällung der Mn-Salze durch alkal. H_2O_2-Lsg. CARNOT zuschreiben. Auch für die von JANNASCH u. GREGORY angegebene neue Trennung von Mn u. Zn nimmt Vf. für sich u. R. ZELLER Prioritätsrechte in Anspruch. Wenn es sich darum handelt, bei *Zinkerzen* Mn gleichzeitig mit Fe zu entfernen, setzt Vf. dem zur Ausfällung des $Fe_2(OH)_6$ dienenden NH_3 (doppelte Fällung) 2—3 ccm H_2O_2-Lsg. zu, wodurch die geringen Mengen des Mn vollständig mit dem Fe mitfallen. — Auch zur Oxydation von *FeO* zu Fe_2O_3 verwendet Vf. ausschliefslich H_2O_2, das kräftig oxydierend wirkt u. sich leicht entfernen läfst. Im übrigen verweist Vf. auf die Anwendungen des H_2O_2 in der analytischen Chemie nach A. CLASSEN und O. BAUER (B. 16. 1061). — Alkal. H_2O_2-Lsg. wirkt weit weniger energisch oxydierend, als Br oder $KMnO_4$, sondern etwa wie J, läfst z. B. Ni_2O_3 selbst in sd. Lsg. unverändert. Es dürfte sich nach Ansicht Vfs. zum *Abbau organ. Verbindungen* besser eignen, als alk. $KMnO_4$-Lsg., welche oft eine unbeabsichtigte vollständige Sprengung des Moleküls unter vorwiegender Bildung von Oxalsäure, unter Umständen Verbrennung der organ. Substanz zu CO_2 u. Oxalsäure hervorruft. (ChZ. 15. 1085 bis 1086.) HEFELMANN.

G. Lunge, *Über die zweckmäfsigste Form des Gasvolumeters.* (Vgl. 91. I. 993.) A. Allgemeinste Verwendungsart hat im Gasvolumeter, dessen Gasmefsrohr von oben bis unten 100 ccm, in $^1/_{10}$ ccm geteilt, enthält. An Stelle dieses unbequem langen Mefsrohres benutzt Vf. ein Gasmefsrohr mit Kugel, dessen Teilung erst bei 100 ccm beginnt und bis 150 ccm, in $^1/_{10}$ ccm geteilt, geht. Diese Form ist verwendbar zur Bestimmung von HNO_2 und HNO_3, KNO_3, Schiefswolle, Nitroglycerin, ferner für sämtliche auf die Rk. mit H_2O_2 gegründeten Methoden, z. B. Analyse von Chlorkalk, Braunstein, $KMnO_4$, PbO_2 etc.; weiterhin zur Bestimmung von N in NH_4-Salzen und von Harnstoff mittels NaBrO, zur Bestimmung von CO_2, C in Eisen und Stahl, zur Titerstellung von Säuren und für Analysen von Gasen, bei denen mindestens $^2/_3$ des Gases als Rückstand bleibt (Rauchgas, Generatorgas u. dgl.). Das Reduktionsrohr richtet man je nach Bedarf mit einem Tröpfchen W. oder einem Tropfen konz. H_2SO_4 auf feuchte oder trockene Gase ein. — B. Für Schwefelsäurefabriken empfiehlt Vf. ein 50 ccm fassendes, von oben bis unten geteiltes Mefsrohr zur Bestimmung der Nitrose, der Abfallsäuren u. s. w. Das Instrument ist mit einem trockenen Reduk-

tionsrohr und mit dem besonderen Schüttelapp. für die Rk. zwischen den Säuren u. dem Hg zu versehen. — C. Besondere Formen von Gasmefsröhren sind zweckmäfsig für die Bestimmung von N bei Elementaranalysen und für die DD.-Bestimmung, wobei die Einteilung zweckmäfsig gleich in mg gemacht ist. Das Reduktionsrohr ist hier feucht zu verwenden. — Zu allgemeinem Gebrauche beschafft man sich thunlichst zwei Instrumente: ein 150 ccm-Kugelrohr mit feuchtem Reduktionsrohr und ein 50 ccm-Cylinderrohr mit trockenem Reduktionsrohr. (ZAng. 1891. 410—12.) HEFELMANN.

Rudolf Hefelmann, *Vorrichtung zum Abwägen von Ölen.* Statt der von C. MANGOLD (**91.** I. 186) angegebenen Vorrichtung benutzt Vf. den in Fig. 34 skizzierten Apparat. In das konische Wägegläschen *W* ist eine 2 ccm-Pipette *P* eingeschliffen, welche bei 0,1; 0,2; 0,5 ccm (für Abwägungen zur Bestimmung der Jodzahl) und bei 1,0; 1,5 u. 2,0 ccm (für Abwägungen zur Bestimmung der Verseifungszahl) farbige Strichmarken trägt. Das Kautschukhütchen *H* sitzt luftdicht auf dem Pipettenmund. Stehen nur geringe Mengen einer zu untersuchenden Fl. zu Gebote, so schleift man eine kleinere derartige Pipette in ein cylindrisches Röhrchen ein, das seinerseits mittels Kork oder Schlauchstück in ein Wägegläschen eingesetzt ist. — Die Vorrichtung dient zum Abwägen von flüssigen Fetten, Mineral- und äther. Ölen, Fll. zur Elementaranalyse etc. (ChZ. **15.** 889.) HEFELMANN.

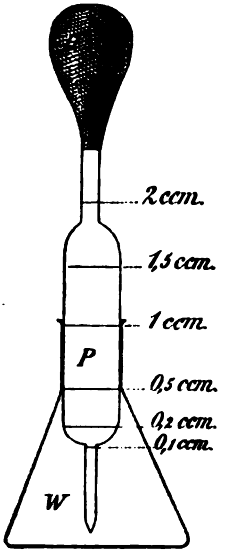


Fig. 34.

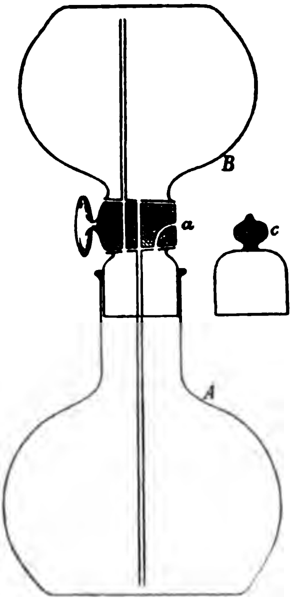


Fig. 35.

Ettore Molinari, *Scheide- und Ausschüttelungsapparat zur Fettbestimmung in der Milch.* Der Apparat (Fig. 35) besteht aus einem 75 ccm-Kölbchen *B*, das mit einem eingeschliffenen Glashahn verbunden ist und durch eine nach oben und eine nach unten gerichtete Kapillare mit dem 90 ccm-Kölbchen *A*, mit gut eingeschliffenem Hals, in Verb. gesetzt werden kann. *A* und *B* können mit der Luft durch *a* kommunizieren. — Der zur Ausschüttelung verwendete Ä. ist vorher mit $^1/_{10}$—$^2/_{10}$ Vol. W. zu waschen. Eine Fettbestimmung in der Milch dauert nur $^1/_2$ Stunde nach folgender *Ausführung*: In *A* werden 10 ccm Milch abgewogen; dazu giebt man

10 ccm konz. HCl (wie bei der Methode von SCHMID) und erhitzt vorsichtig auf einer Asbestplatte, bis die Fl. zu sieden anfängt. Unter Schütteln läfst man $1^1/_2$ Minute Kochen. Die Milch wird anfangs koaguliert, geht dann in Lsg., das Fett ausgenommen, färbt sich rosa, dann braun bis dunkelbraun. Man kühlt dann *A* u. fügt 25 ccm Ä. hinzu. Jetzt schliefst man *A* gut mit *B*, wie in der Fig. 35, auch den Hahn, schüttelt gut durch u. lüftet *A* durch *a* zwei- oder dreimal. Alsdann kehrt man den Apparat um, so dafs *A* oben u. *B* unten ist, läfst in dieser Stellung 5—6 Minuten stehen, bis der Ä. sich klar abgeschieden hat. Durch Öffnen des Hahnes läfst man die dunkle saure Fl. in *B* abfliefsen, so dafs *a* mit *B* verbunden ist. Das Ganze wird darauf wieder umgekehrt u. *A* von dem Apparat getrennt. In *B* giebt man nun 10 ccm. Ä., indem man *a* mit der Flasche verbindet, schliefst den Hahn, schüttelt die Fl. gut durch u. läfst nach Abscheidung des Ä. die saure Fl. abfliefsen, die äther. Lsg. in A. Das Ganze wird darauf ein paar Mal mit W. gewaschen, letzteres von der Ätherschicht getrennt, der A. in A. verdunstet und das Fett schliefslich 20 Minuten bei 107—110° getrocknet. — Differenzen +0,08%, bez. —0,04%. — Der Apparat ist auch brauchbar zur Fettbestimmung in Milch nach LIEBERMANN, HOPPE-SEYLER, als Ersatz des Galaktometers der alten ADAM'schen Methode u. ferner der Scheidebürette RÖSE's; auch bei der Seifenanalyse nach RÖSE oder SAUPE (**90.** II. 126), der Butteranalyse etc. ist der App. verwendbar. (B. **24.** 2204—9. 13/7. [6.] Heidelberg. Städt. Lab.) HEFELMANN.

L. L. de Koninck, *Gasometrische Bestimmung des Sauerstoffes in Gasgemischen.* 100 ccm wss. Lsg. von 40 g Eisenvitriol werden mit 500 ccm wss. Lsg. von 150 g Seignettesalz versetzt; es entsteht ein Nd. von Ferrotartrat, der auf Zusatz von 100 ccm wss. Lsg. von 60 g Kalihydrat verschwindet. Die Lsg. hat erst hellgelbe, später durch Bildung eine Ferroferritartrat grüne Färbung u. absorbiert, mit Luft geschüttelt, deren Sauerstoff vollständig in 4 Minuten. Es wurden 21,0% Sauerstoff gefunden. Weil das Eisenoxydul in der Fl. gelöst ist, absorbiert es den Sauerstoff schneller als frisch gefälltes Eisenoxydulhydrat. Vor Pyrogallussäure in alkal. Lsg. besitzt die Fl. den Vorzug, dafs sie kein CO entwickelt u. billiger ist. Die Lösung eignet sich zur Verwendung in der HEMPEL-WINKLER'schen Gasbürette. (Revue des mines; ChN. **64.** 45.) BODLÄNDER.

L. Marchlewski, *Über A. Baumann's neue gasvolumetrische Methoden.* Vorliegende, kürzlich von G. LUNGE angekündigte Arbeit stellt eine experimentelle Widerlegung der Methoden von A. BAUMANN (**91.** I. 761. 1001) dar, welche seitens G. LUNGE als völlig unbrauchbar verworfen wurden (**91.** I. 993; II. 217). 1. Gasvolumetrische Best. von SO_2 nach BAUMANN. Letzterer hatte behauptet, dafs nach ASCHOFF aus einer sauren Lsg. des $K_2Cr_2O_7$ so viel O entbunden werde, dafs auf 1 Mol. $K_2Cr_2O_7$ 8 Atome O treffen. Vf. weist an der Hand eines Originalcitates der ASCHOFF'schen Abhandlung nach (Jpr. **81.** 405), dafs „1 Mol. $K_2Cr_2O_7$ stets mehr als 6 Atome O, aber ohne genaue Übereinstimmung bei den verschiedenen Verss. entwickelt hatte, so dafs 1 Mol. $K_2Cr_2O_7$ mehr wie 3 Atome H_2O_2 zerlegte". Die vom Vf. nach den Angaben BAUMANN's angestellten Nachprüfungen der Methode lehrten, dafs die genannte Rk. äufserst unregelmäfsig verläuft, dafs nur ganz ausnahmsweise die nach BAUMANN berechneten Mengen O erhalten wurden. Auf Grund der schlecht ausgefallenen Bestimmungen des CrO_3 erklärt Vf. dies auf jene gegründete Verf. zur Bestimmung von SO_2 als ungenau und unbrauchbar.

2. Jodometrische Methode von BAUMANN. Die Nachprüfung dieses Verfs. führte zu einem gleich ungünstigen Resultate wie diejenige des vorigen. Ein Teil der Resultate fiel zu hoch, der andere zu niedrig aus. Vf. erwähnt, dafs Verss. von SPITZER im LUNGE'schen Laboratorium zwecks Ausarbeitung einer gasvolumetrischen Bestimmung von J bei Anwendung von KOH-Lsg. ohne Erfolg waren, dafs aber

scheinbar bessere Resultate erhalten würden, wenn KOH-Lsg. durch wss. NH_3 ersetzt wurde. (ZAng. 1891. 192—95. Zürich, Chem.-techn. Lab. d. Polyt.) HEFELMANN.

A. Baumann, *Zur gasvolumetrischen Analyse.* Vf. entgegnet auf die Arbeit von L. MARCHLEWSKI (vgl. vor. Ref.) unter Hinweis auf demnächst erscheinende ausführliche Arbeiten aus seinem Labor. Zu hohe Resultate, welche MARCHLEWSKI fast durchgängig erhielt, giebt die Methode Vfs. leicht, wenn die H_2O_2-Lsg. in verschlossenen Gefäſsen aufbewahrt und vor dem jeweiligen Gebrauche nicht umgeschüttelt wird. Es bleibt stets etwas O, durch Zers. des H_2O_2 entstanden, in Lsg., welcher dann erst beim Vers. entweicht, aus 10 ccm 0,5—2 mg O. Ferner darf die H_2O_2-Lsg. nur $1^1/_2$—$2^0/_0$ ig sein u. nicht in allzu groſsem Überschuſs angewendet werden; auf 50 ccm Gas etwa 5 ccm, auf 100 ccm Gas etwa 10 ccm H_2O_2-Lsg. — Die Miſserfolge bei der gasvolumetrischen J-Bestimmungsmethode seitens MARCHLEWSKI führt Vf. auf die Nichtbeachtung des Kunstgriffes hin, die J-Lsg. in rasche drehende Bewegung zu versetzen und, ohne diese zu unterbrechen, plötzlich mit sehr stark alk. H_2O_2-Lsg. zu vermischen. Nach jedem Vers. ist das Entwicklungsgefäſs mit verd. Säure zu reinigen, um anhängende KOH-Lsg. zu entfernen und einer HJO_3-Bildung vorzubeugen. (ZAng. 1891. 450—51.) HEFELMANN.

Reuben Haines, *Über den Ammoniakprozeſs in der Wasseranalyse.* Zur Destillation mit alk. $KMnO_4$-Lsg. verwendet Vf. eine 2 l-Retorte, deren Hals erst in einem Winkel von 25° aufwärts, dann abwärts gebogen und mittels Schliffstückes mit dem Rohr eines MOHR'schen Kühlers verb. ist. Zur Dest. gelangen 500 ccm des ursprünglichen oder mittels dest. W. auf dieses Vol. verd. W. Das Kühlwasser habe eine Temperatur von 10—15° oder werde besser noch durch Eis ersetzt. Gut bereitete alk. $KMnO_4$-Lsg. ergab unverd. pro l nicht mehr als 0,005 mg NH_3. (Sep. d. Vf.) HEFELMANN.

Edgar F. Smith, *Zersetzung von Chromeisenstein mittels des elektrischen Stromes.* Um Chromeisenstein für die Analyse schnell aufzuschlieſsen, werden 0,1—0,5 g des feingepulverten Erzes in geschmolzenes Ätzkali eingetragen, welches in einer Nickelschale erwärmt wird. Man verbindet die Schale mit der Anode einer Batterie und einen in die M. gesteckten Platinspatel mit der Kathode und läſst einen Strom von etwa 1 Ampère $^1/_2$ Stunde durch die M. gehen. Das Chrom wird zu Chromsäure oxydiert, und man kann dieselbe maſsanalytisch in der mit W. aufgenommenen und filtrierten M. bestimmen. Das in W. unl. muſs sich, wenn die Aufschlieſsung vollständig war, in warmer HCl vollständig lösen. Es gelingt, nach dieser Methode eine Chrombestimmung in einem Erz in 1 Stde. auszuführen. Zahlreiche Beleganalysen für die Genauigkeit der Methode werden angeführt. (B. **24**. 2182—85.) BODL.

Edgar F. Smith u. **Frank Muhr**, *Elektrolytische Trennungen.* Da Gold aus seinen Doppelsalzen mit alkalischen Cyaniden durch den elektrischen Strom vollständig niedergeschlagen wird, während die Ausfällung von Palladium und anderen Metallen erst nach langer Stromwirkung beginnt, wurde dies Verhalten zur Trennung des *Goldes* vom *Palladium* benutzt; dieselbe gelang vollständig bei Anwendung eines Stromes von 0,8—1,0 ccm Knallgas in der Minute u. $1^1/_2$ g KCN in 150 ccm. Auch vom *Kupfer*, *Kobalt*, *Nickel*, *Zink* und *Platin* konnte *Gold* auf demselben Wege abgeschieden werden. Desgleichen wurde *Silber* aus einer *Platin* enthaltenden Lsg. der Doppelcyanide durch einen Strom vom 1 ccm Knallgas in der Minute vollständig und frei von Platin ausgeschieden. Bei gröſserer Stromstärke sondert sich auch etwas Platin ab. *Kadmium* konnte niemals von *Platin* frei aus der Cyankaliumlösung elektrolytisch gefällt werden, wohl aber gelang leicht die völlige Trennung des *Quecksilbers* vom *Platin*. (B. **24**. 2175—81. Philadelphia.) BODLÄNDER.

A. Gawalowski, *Hollundersaft als Indikator in der Maſsanalyse.* HAMILTON (Amer. Drugg.) empfahl als Indikator, welcher der Lackmustinktur und dem Phenol-

phtaleïn vorzuziehen sei, den Saft von Sambucus canadensis, welchen man mit $^1/_5$ Vol. A. geklärt und filtriert hat. Vf. kann dies nicht bestätigen; die Sambucustinktur geht von der bei Säureüberschuſs entstandenen Hellrotfärbung gradatim bei fortschreitendem Alkalizusatz zuerst in Granatrot, dann in Violettrot, Bläulichrot, Bläulichgrün u. bei Alkaliüberschuſs in Grün über. Phenolphtaleïn ist zehnmal so empfindlich, u. auſserdem ist bei dem HAMILTON'schen Indikator der Übergang von der sauern zur alk. Rk. schwer erkennbar. Auch anderen Indikatoren gegenüber befindet sich die Fliedertinktur im Nachteile. (PP. **24.** 463. 26/6.) PROSKAUER.

H. Behrens, *Beiträge zur mikrochemischen Analyse.* (ChN. **64.** 32. 40—41 u. 52—53. — C. **91.** I. 804; **91.** II. 277.) BODLÄNDER.

L. van Itallie, *Eine Reaktion auf Schwefelwasserstoff.* Fügt man zu einer H_2S oder Schwefelalkali enthaltenden Lsg. KOH und eine frisch bereitete Lsg. von *p-Diazobenzolsulfosäure*, so färbt sich die Fl. bei Ggw. von Spuren H_2S gelb, in Ggw. von viel H_2S rotbraun. Gleichzeitig entweicht N. (ApZ. **6.** 366. Rotterdam.) HEFELMANN.

Jul. Rothe, *Untersuchungen über die Schwefelbestimmung in Kohlen nach Eschka'scher Methode.* Vergleichende S-Bestimmungen nach den Methoden von ESCHKA (ZA. **13.** 344) u. von SAUER (ZA. **12.** 32; 178) ergaben eine sehr gute Übereinstimmung, falls der S-Gehalt der Mischung aus MgO und Na_2CO_3 bei der ESCHKA'schen Methode durch einen blinden Vers. festgestellt u. bei der Berechnung berücksichtigt wurde. — Zur *S-Bestimmung in Asphalt* nach ESCHKA wurde die teerige Substanz in Chlf., 1 g in 2,5 ccm, gel. und mit 3 g eines Gemisches von 2 Tln. MgO mit 1 Tl. Na_2CO_3 versetzt. — Die Ausführung der S-Bestimmungen in Kohlen geschehe am besten in Porzellantiegeln, die man in eine Muffel stellt, wodurch die Verbrennung der Kohlen schon in 20—30 Minuten beendet wird. (MTBerl. **9.** 107—8.) HEFELMANN.

A. Meyer, *Der qualitative und quantitative Nachweis freier Salzsäure im Mageninhalte.* Vf. hält das BOAS'sche Reagens (Resorcin 5, Zucker 3, Weingeist 100) dem GÜNZBERG'schen vollständig ebenbürtig. Organische Säuren und saure Eiweiſsverbb. sind ohne alle störenden Einflüsse. GÜNZBERG's sowie BOAS' Reagens weisen noch 0,05 % HCl nach. Von den quantitativen Methoden ist nach Vf. die von SJÖQUIST die beste. Weder Pepton noch Salze, noch saure Salze sind auf das Resultat von Einfluſs, ebenso wenig Anwesenheit von Milchsäure neben Kochsalz, eine Umsetzung in Salzsäure und milchsaures Natron findet nicht statt. Die Modifikation von JAKSCH, das beim Veraschen gebildete Chlorbarium gewichtsanalytisch als Sulfat zu bestimmen, ist etwas schärfer, verlangt aber die doppelte Zeit. Das Verfahren von F. A. HOFFMANN hat Vf. durch das SJÖQUIST'sche kontrolliert und findet zwischen beiden nur geringfügige Differenzen. Nur ist das Verfahren etwas langwierig und umständlich. Es beruht darauf, daſs wss. Rohrzuckerlsg. beim Digerieren mit selbst verd. HCl in der Wärme (60°) invertiert wird, und damit die Rechtsdrehung abnimmt, während organische Säuren in solchen Mengen, wie sie im Magen vorkommen, keine Inversion bewirken, und man somit aus der Abnahme der Rechtsdrehung vor und nach der Digestion mit Magensaft einen Schluſs auf den HCl-Gehalt desselben ziehen kann. (Diss. Berlin; Cm. 1891. 546. 25/7.) SACHSSE.

A. F. Jolles, *Apparat zur quantitativen Bestimmung der freien Salzsäure im Magensafte.* Zur ungefähren quantitativen Abschätzung wird ein Verfahren empfohlen, welches auf der Thatsache beruht, daſs geringe Mengen freier HCl das blaugrüne Brillantgrün augenblicklich in Hellgelb verwandeln. Dazwischen kommen Übergangsfarben vor, welche einen Schluſs auf die Menge der freien HCl gestatten. Demgemäſs ist bei blaugrüner Färbung keine freie HCl vorhanden, bei smaragdgrün, ohne jeden blauen oder gelben Stich, Spuren bis 1‰, bei saftgrün 0,2%, bei gelblich-

bis olivengrün 0,3%, bei ölgelb endlich 0,4% und darüber. Ein planparalleles Fläschchen wird bis zu einer Marke mit filtriertem Magensafte angefüllt, darauf wird mittels einer Pipette ½ ccm von einer Brillantgrünlsg. hinzugefügt und beide Fll. werden durch Umkehren des Fläschchens gemischt. Zur Entscheidung, welcher Farbenton vorliegt, werden entsprechend gefärbte Glasplatten zum Vergleiche herangezogen. (WiWo. 1891. Nr. 20; Cm. 1891. 562. 25/7.) SACHSSE.

Th. Salzer, *Zur Jodprüfung.* Die Prüfung des Jods auf einen Gehalt an Chlor u. Brom nach der Pharmakopöe kann zu Irrtümern Veranlassung geben, weshalb Vf. für diese Prüfung die Angabe bestimmterr Verhältnisse verlangt. Er empfiehlt, 10 ccm der wss. Lsg. mit 1 ccm Ammoniak u. 5 Tropfen Silberlsg. zu versetzen, zu filtrieren u. dann anzusäuern. Vf. macht ferner noch aufmerksam, daſs es notwendig sein dürfte, durch geeignete Versuche nachzuweisen, ob bei der Prüfung des Jods auf Jodcyan der Ersatz des früher vorgeschriebenen Natriumsulfits durch Thiosulfat den Zweck der Prüfung erfüllen kann. (PZtg. **36**. 472—73. 29/7.) PROSKAUER.

Ed. Nihoul, *Über die quantitative Bestimmung von Brom und Jod neben Chlor.* Bisher pflegte man meist die Mischung von Cl und Br, bezw. J als AgCl und AgBr, bezw. AgJ zu fällen, welche zusammen gewogen und dann durch einen Cl-Strom völlig in AgCl verwandelt wurden, dessen Gewicht ebenfalls bestimmt wurde. An Stelle des Cl-Stromes bedient sich Vf. zur Umwandlung von AgBr in AgCl eines HCl-Stromes. Die Umwandlung ist eine quantitativ vollständige, benötigt jedoch für 0,1—0,4 g AgBr 1 Stunde. AgJ wird durch HCl nicht vollständig in AgCl umgesetzt. (ZAng. 1891. 441. Lüttich. Analyt. Lab. d. Univ.) HEFELMANN.

G. Mac Gowan, *Die Bestimmung der Nitrate.* (JCh. **59** u. **60**. 530—36. Juli. — C. **91**. II. 86.) SACHSSE.

Alberti u. Hempel, *Quantitative Bestimmung des Salpeterstickstoffes.* Wie E. FRICKE (**91**. II. 926), so haben auch Vff. im Verein mit PH. LÖHR die ULSCH'sche Methode (**90**. II. 926) zur Bestimmung des Salpeterstickstoffes einer eingehenden Prüfung unterzogen. Vff. befolgten die Methode mit der geringen Abänderung, daſs sie die doppelte Substanzmenge — 1 g — u. die doppelten Mengenverhältnisse von H_2SO_4 und Ferr. hydrog. reductum anwandten. Es wurden 50 ccm Substanzlösung (20 g zu 1000 ccm) in einem 7—800 ccm-Kolben mit 10 g Ferr. hydrog. reduct. zusammengebracht u. dann mit 20 ccm H_2SO_4 (1 Vol. H_2SO_4, 2 Vol. W.) übergossen. Der Kolben wurde sofort mit dem birnenförmigen Glasstopfen verschlossen und die Fl. nach wenigen Minuten Stehen mit kleiner Flamme zum Sd. erhitzt u. bei dieser Temperatur 6—8 Min. (nicht länger) erhalten. Nach der Verd. mit 100—150 ccm W. u. Übersättigung mit 60 ccm NaOH-Lsg. (D. 1,25) wurde in gewöhnlicher Weise abdestilliert. — Die Verss. ergaben, daſs: 1. die direkte Bestimmung des Salpeterstickstoffes im K- und Na-Salpeter mit aller Schärfe möglich ist; 2. daſs bei dieser Methode die Ggw. von Alkalisulfaten und -chloriden nicht störend ist; 3. daſs bei Anwendung derselben Methode sich der Gehalt an Salpeterstickstoff sowohl im Gemenge mit Superphosphat, als auch mit Ammoniak und organischem N für sich genau ermitteln läſst. — Vff. glauben, daſs diese direkte Bestimmung des Salpeterstickstoffes seitens der Düngemittelfabrikanten und Versuchsstationen allgemein angenommen werde. (ZAng. 1891. 398—400. Magdeburg. Lab. d. Vff.) HEFELM.

G. de Negri, *Die Vorzüge der Methode von Persoz bei der Analyse der Nitrate des Handels.* Vf. vergleicht die SCHLÖSING'sche, zuletzt durch SCHULZE u. TIEMANN modifizierte Methode mit der Methode von PERSOZ, nach welcher man die Salpetersäure durch Schmelzen mit Kaliumdichromat austreibt u. kommt zu dem Resultate, daſs letztere vorzuziehen sei, weil, sie richtig ausgeführt, genauere Resultate giebt u. in der Ausführung leichter ist. (Sep. 1—12. Genua. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

A. Hazen u. H. W. Clark, *Bestimmung der Nitrate im Wasser.* Vff. haben

sich bemüht, auf die Gelbfärbung, welche alkal. Nitrophenollösungen geben, eine kolorimetrische Bestimmung der Nitrate im Wasser zu gründen. Zu diesem Zwecke wurde eine gemessene Menge W. zur Trockne verdampft, darauf mit Phenolsulfonsäure versetzt und die Lsg. endlich stark alkal. gemacht. Die besten vergleichbaren Nuancen lieferte das Verfahren, wenn 1 ccm einer 5%-igen Lösung absolut reinen Phenols in konz., beinahe wasserfreier H_2SO_4 ohne Erwärmen zu dem Wasserrückstand gegeben u. die Lsg. mit NaOH alkalisiert wurde. Die Resultate fielen durchschnittlich um 11% zu niedrig aus. (JACh. **5**. 301; Anl. **16**. 159.) HEFELMANN.

Johannes Thiele, *Zur Scheidung und Bestimmung des Antimons.* TOOKEY hatte die Methode angegeben, ATTFIELD und CLASEN sie empfohlen, durch Fällung des Antimons aus einer salzsauren Antimon und Zinn enthaltenden Lsg. mittels metallischen Eisens das Antimon vom Zinn zu trennen u. den erhaltenen Nd. von metallischem Antimon zu trocknen und direkt zu wägen. Der Vf. prüfte die Methode und fand, dafs beim Auswaschen des Antimons immer etwas davon sich oxydiert und in das Waschwasser übergeht. Das Waschwasser des aus 0,3 g Sb_2O_3 reduzierten Antimons enthielt in 3 Fällen 0,0029, 0,0035, 0,0047 g Antimon. Trotzdem weichen die in 6 Fällen gefundenen Mengen Antimon nicht viel von den berechneten ab, nämlich um 0,07—1,44%, weil der Verlust durch Auflsg. zum Teil durch die Oxydation des Metalles beim Trocknen kompensiert oder überkompensiert wird. In Wirklichkeit enthielt der im Wasserstoffstrome getrocknete u. reduzierte Nd. 97,40—98,79% und das Filtrat 0,72—2,05% des angewandten Antimons. Die Trennung von Zinn erfolgt durch elektrolytisches Eisen nicht, weil durch dieses auch Zinn zu Metall reduziert wird, besser durch elektrolytisches und im Wasserstoffstrome ausgeglühtes Eisen oder durch reinen Eisendraht. Doch wird sowohl aus konzentrierten als aus verdünnten Zinnchloridlsgg. stets etwas metallisches Zinn mitgefällt. — Will man das gefällte Antimon so auswaschen, dafs nichts in das Filtrat geht, so mufs man so viel elektrolytisches Eisen zusetzen, dafs etwas davon dem Antimon beigemengt bleibt, und mit Wasser im Wasserstoffstrome auswaschen. Dadurch verliert aber die Methode den Vorzug, dafs man das gefällte Antimon als solches wägen kann.

Gelegentlich dieser Versuche wurde beobachtet, dafs der durch H_2S in einer Lsg. von Antimonsäure nach den Vorschriften von BUNSEN hervorgerufene Nd. nicht reines Pentasulfid ist, sondern immer Trisulfid enthält. Ob der Nd. gleich Trisulfid enthält, oder ob solches erst beim Auswaschen mit CS_2 durch Zers. von Sb_2S_5 entsteht, bleibt unentschieden; jedenfalls giebt die BUNSEN'sche Methode der Antimonbestimmung zu niedrige Resultate. (A. **263**. 361—76; Halle. Lab. von VOLHARD.) BODLÄNDER.

Otto Vogel, *Zur Kohlenstoffbestimmung in Eisen und Stahl.* Der Einflufs der Temperatur bei der volumetrischen Bestimmung des Kohlenstoffes im Eisen nach der Methode von WIBORGH (**87**. 968), auf welchen RÜRUP (**91**. II. 278) aufmerksam macht, ist schon von WIBORGH selbst hervorgehoben worden, mit der Bemerkung aber, dafs eine Temperaturänderung von 1—2° keinen praktisch erheblichen Einflufs ausübt. Auch der Barometerdruck mufs berücksichtigt werden, und für die nötigen Korrektionen können die Tabellen von THÖRNER und HOFMEISTER (**90**. I. 136) oder das LANGE'sche Gasvolumeter (**90**. I. 745—49) benutzt werden. — Die WIBORGH'sche Methode ist für Kontrollanalysen hinlänglich genau und in ihrer Ausführung sehr bequem. (St. **11**. 672.) BODLÄNDER.

P. W. Shimer, *Notizen über den Kohlenstoff in der Normaleisenprobe.* Die Unters. des Vfs. beziehen sich auf die als „Ingot" bezeichnete, von LANGLEY (**90**. II. 976. u. **91**. I. 281) an verschiedene amerikanische Chemiker verteilte Eisenprobe. Bei der direkten Verbrennung des Eisens im Sauerstoffstrome wurde das Gas, welche vielleicht kleine Mengen einer kohlenstoffhaltigen, durch Kalilauge nicht absorbierbaren

Beimischung enthält, ehe es in das eigentliche Verbrennungsrohr eintritt, durch ein anderes darüber befindliches, mit CuO beschichtetes und erhitztes Rohr und dann durch Kalilauge und $CaCl_2$ geleitet. Es wurden dann gut vergleichbare Werte erhalten, im Mittel 1,047% C.

Um zu prüfen, ob der geringe Gehalt an Kohlenstoff in dem zur Auflösung des Eisens nach der Kupferammoniumchloridmethode benutzten Doppelsalze durch Filtration durch geglühten Asbest entfernt werden könne, wurde Eisen einmal mit unfiltrierter, einmal mit filtrierter Lsg. behandelt und im ersteren Falle 1,040, im zweiten 1,036 und 1,034% C erhalten. Die geringen Differenzen gestatten kein Urteil über den Nutzen der Filtration.

Zur Entfernung der Chloride aus dem nach der Doppelchloridmethode abgeschiedenen Kohlenstoff wurde das auf Asbest gesammelte Eisen mit HCl vom D. 1,12 übergossen und diese einige Minuten auf dem Filter gelassen und dann ohne zu saugen ablaufen gelassen. Darauf wurde 20—30 mal ohne Absaugung mit h. W. ausgewaschen, bis das Filtrat keine Rk. mit Silbernitrat mehr gab. Die Verbrennung des Kohlenstoffes erfolgte in einem Strome von Sauerstoff, der wieder durch Leiten durch ein erhitztes, mit CuO beschichtetes Rohr und darauf durch Kalilauge und $CaCl_2$ von Kohlenstoff gänzlich befreit war. Hinter dem eigentlichen Verbrennungsrohr befand sich ein gekühltes LIEBIG'sches Rohr mit je einem Tropfen W. in jeder Kugel, um die HCl, die etwa im Kohlenstoff enthalten war, zurückzuhalten, darauf ein $CaCl_2$-Rohr und dann erst die Kalilauge zur Absorption der CO_2. Das W. im LIEBIG'schen Rohr enthielt keine HCl; ein solches Rohr kann aber doch immer zur Vorsicht eingeschaltet werden. Die erhaltenen Zahlen stimmen mit den im BLAIR'schen Apparat gewonnenen gut überein. (JACh. **5.** 129; ChN. **64.** 43—44.)

BODLÄNDER.

G. Lunge u. L. Marchlewski, *Über die Bestimmung des Kohlenstoffes im Eisen und Stahl, sowie der Kohlensäure in wässerigen Lösungen.* Der von WIBORGH (**87.** 968) begründeten und von v. REIS (**88.** 765) und später von THÖRNER (**90.** I. 137) verbesserten gasvolumetrischen Methode zur Bestimmung von C in Stahl und Eisen haften noch erhebliche Fehlerquellen an, z. B. Nichtberücksichtigung der Löslichkeit der CO_2 in den Fll., bezw. Anwendung von Korrektionsfaktoren, Verwendung von organ. Substanzen in der Zus. des Apparates u. s. w. — Statt des Zersetzungskölbchens bei der Bestimmung der CO_2 (**91.** I. 998) verwenden Vff. für C-Bestimmungen einen inkl. Hals 200 ccm fassenden Kolben *K* (Fig. 36) mit ebensoviel haltendem Trichter *T*. Der letztere ist durch den Glashahn *a* u. das in den Kolben eingeschm., auf dessen Boden in eine ziemlich feine Spitze ausmündende Rohr *b* mit *K* verb. In den Hals desselben ist der Stopfen *c* eingeschliffen, der sich in einen Glaskühler fortsetzt. Auf das obere Ende des Kühlrohres ist ein kleiner Helm *d* aufgeschliffen, welcher sich in eine zu einem Nitrometer oder Gasvolumeter führende Kapillare fortsetzt. Die Schliffe *a*, *c* u. *d* sind so dicht, daſs sie schon beim Befeuchten mit W. dicht schlieſsen; *d* ist allenfalls zu entbehren u. durch eine einfache Biegung mit Schlauchstück zu ersetzen. — An Reagenzien braucht man: 1. gesättigte, neutrale $CuSO_4$-Lsg. (v. REIS); 2. Lsg. von 100 g H_2CrO_4 in 100 ccm W. (v. REIS);

C-Gehalt %	Einwage g	Cu-Lsg. ccm	CrO_3-Lsg. ccm	H_2SO_4 1,65	H_2SO_4 1,71	H_2SO_4 1,10	H_2O_2-Lsg. ccm
über 1,5	0,5	5	5	135	—	30	1
1,5—0,8	1	10	10	130	—	25	2
0,8—0,5	2	20	20	130	—	5	2
0,5—0,25	3	50	45	—	75	5	2
unter 0,25	5	50	50	—	70	5	2

3. H_2SO_4 von D. 1,65 mit H_2CrO_4 gesättigt (v. Reis); 4. H_2SO_4 von 1,71; 5. H_2SO_4 von D. 1,10 (v. Reis); 6. käufliches H_2O_2. Die Mengenverhältnisse beim Gebrauche der Reagenzien ergiebt vorstehende Tabelle:

Man übergiefst zuerst die eingewogene Probe mit Cu-Lsg. in *K* und läfst deren Einw. unter öfterem Schütteln 6 Stdn., bei schmiedbarem Eisen mindestens 1 Stde. dauern. Dann setzt man *c* auf *K* und verbindet *d* einerseits mit *c*, andererseits mit dem Gasvolumeter. Nachdem man, wie früher (**91**. I. 998) beschrieben, evakuiert hat, läfst man durch *T* und *a* zuerst die oben verzeichneten Mengen H_2CrO_4-Lsg., darauf die konz. H_2SO_4 und schliefslich zum Nachspülen die verdünnte H_2SO_4 im schwachen Strahle einfliefsen. Nun schliefst man *a*, öffnet den Hahn des Gasmefsrohres, stellt das Niveaurohr möglichst niedrig u. leitet die Verbrennung des C mittels H_2CrO_4 durch schwaches Erwärmen ein. Man erhält die Fl. in *k* 1 Stde. in schwachem Sd. Zuletzt entfernt man die Flamme, bringt in *T* 1—2 ccm H_2O_2-Lsg. u. läfst dies durch vorsichtiges Öffnen von *a* ganz langsam nach *K* einlaufen. Der entw. O treibt alle in der Fl. gel. CO_2 vollständig aus. Nun läfst man durch *T* u. *a* h. W. nach *K* eintreten, bis *d* ganz erfüllt ist, d. h. bis zum Hahne des Mefsrohres, und schliefst letzteren sofort ab. Man mifst nun die gesamte im Mefsrohr vorhandene Gasmenge, absorbiert die CO_2 durch NaOH-Lsg. im Orsatrohr u. mifst zurück. 1 ccm CO_2 bei 0° u. 760 mm entspricht 0,000 536 g C. Durch einen blinden Versuch ist die Menge der in den Reagenzien enthaltenen CO_2, bez. die aus der organ. Substanz entw. CO_2 zu bestimmen, welche bei den Verss. der Vff. 0,00107 g C entsprach. — Beleganalysen weisen sehr gute Resultate auf. — Der Apparat eignet sich auch zur Bestimmung von CO_2 in wss. Legg. u. zu Verbrennungen von C in organ. Substanzen auf nassem Wege. (ZAng. 1891. 412—14.) Hefelmann.

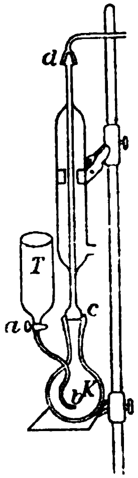


Fig. 36.

F. Parmentier, ***Bestimmung kleiner Mengen von Borsäure.*** Vf. erkannte in den meisten Mineralwässern Zentralfrankreichs (région du Centre) die Gegenwart von Borsäure u. suchte dieselbe zu bestimmen. Das Verfahren dazu beruht auf folgenden Thatsachen: Borsäure ist ohne Einw. auf Helianthin, welches durch Alkalien gelb gefärbt ist. Lackmus schlägt bei Ggw. von Borsäure um und erfährt eine charakteristische Farbenveränderung in dem Augenblicke, wo durch Einw. von Basen ein Borat entsteht, dessen Zus. mit der angewandten Base schwankt. Mit Natron findet diese Änderung statt, wenn das Diborat entsteht. Die Wahl des Farbstoffes ist nicht gleichgültig. Der Farbstoff des Handels giebt, selbst nach dem üblichen Verfahren empfindlich gemacht, keine sichere Rk. Das durch Oxydation des Orcins bei Ggw. von Ammoniakdämpfen erhaltene Orceïn giebt besseren Farbenumschlag als der Farbstoff des Handels, aber der betreffende Punkt ist schwer zu beobachten. Die besten Resultate erhält man mit dem nach dem Verfahren de Luynes dargestellten Orceïn. Um die Rk. der Borsäure auf diese Farbstoffe anwenden zu können, dürfen die Fll. aufser der durch eine energische Säure frei gemachten Borsäure nur Salze enthalten, die ohne Einw. auf Lackmusfarbstoff sind, also Alkalisalze oder alkal. Erdsalze. Man bestimmt in einem Teile der Fl. die Acidität bei Gegenwart von Helianthin, in einem anderen bei Ggw. des Farbstoffes von de Luynes mit einer titrierten, CO_2-freien Natronlsg. Aus der Differenz der Resultate leitet man die Menge der Borsäure ab, welche in der Fl. enthalten ist. Vf. teilt vier Bestimmungen

mit, die er nach dieser Weise in Mineralwässern ausgeführt, u. welche pro Liter W. Borsäureanhydrid ergaben:

0,0038 g 0,0034 g 0,0030 g 0,0018 g.

(Cr. **113**. 41—43. [6/7.*].) SACHSSE.

Otto Hehner, *Versuche über die Bestimmung der Borsäure.* Die allgemein GOOCH zugeschriebene Methode der Borsäurebestimmung stellt eine Kombination der von ROSENBLADT (ZA. **26**. 18) zuerst empfohlenen Destillation der H_3BO_3 mittels Methylalkohol in saurer Lsg. mit dem Vers. von H. GILBERT (Rep. anl. Chem. **5**. 375), Auffangen des Destillationsprods. in CaO dar. Die Methode leidet an dem Übelstande, den auch CASSAL nicht beseitigt hat, mehrere g CaO bis zu konstantem Gewicht glühen zu müssen. Verfasser hat zunächst versucht, CaO durch NH_3 zu ersetzen, erhielt aber, ebenso wenig wie BODEWIG (ZA. **23**. 149) brauchbare Resultate, da sich H_3BO_3 bei Ggw. von NH_3 in der Hitze verflüchtigt. Verss. nach ROSE, H_3BO_3 an Na_2CO_3 zu binden und aus dem Glühverlust des Gemenges, CO_2, auf den Gehalt an H_3BO_3 zu schließen, ergaben ein negatives Resultat, wie auch BLOXAM gefunden hatte (vgl. auch HEFELMANN, PCH. **29**. 117). Gute Resultate erhielt Vf. dagegen durch Ersetzung des CaO durch Na_2HPO_4. Der Glührückstand eines Gemenges von Na_2HPO_4 besteht aus Na-Metaphosphat u. B_2O_3, und zwar ist 1 Mol. Na_2HPO_4 im stande, 2 Mol. H_3BO_3, auch bei Ggw. von A. zu binden. Ebenso wie Na_2HPO_4 ist auch Borax zur Fixierung der H_3BO_3 geeignet, worauf STOLBA (Jpr. **90**. 479) hinwies. Leitet man also die Prodd. der Destillation von H_3BO_3 mit Methylalkohol in saurer Lsg. in eine genau bekannte Menge Na_2HPO_4-Lsg., verdampft die Lsg. im Pt-Tiegel u. glüht den Rückstand bis zum Schm. der M., so erhält man das Gewicht der Menge des aus dem Na_2HPO_4 gebildeten $NaPO_3 + B_2O_3$.

Die Angabe der Lehrbücher, H_3BO_3 verliere bei 100° $^2/_3$ seines W., ist nach Verss. Vfs. irrtümlich; H_3BO_3 verdampft vielmehr als solche. B_2O_3 giebt mit Curcuma in wss. Lsg. nur äußerst schwache Rosafärbung, die Rk. wird jedoch auf Zusatz einer Spur Mineralsäure plötzlich sehr intensiv, woraus Vf. folgert, daß B_2O_3 als solches u. nicht als H_3BO_3 gel. wird. An der Luft werden mit B_2O_3-Lsg. getränkte. Curcumapapierstreifen bald rot. Gebrannter Borax ist sicher Pyroborat, $Na_2B_4O_7$, da aber kryst. Borax die Rkk. der Orthoborsäure, H_3BO_3 liefert, so spricht Vf. denselben als Orthosalz an. Erwägt man die Schwierigkeit, mit welcher H_3BO_3 in B_2O_3 überzuführen ist, so erscheint es zweifelhaft, daß sich auf Zusatz von Na_2CO_3 zu einer H_3BO_3-Lsg. 1 Mol. B_2O_3 bilden soll, daß sich mit $Na_2B_2O_4$ zu $Na_2B_4O_7$ vereinigt. Borax ist vielmehr als $Na_2H_2B_4O_8 + 9H_2O$ u. Borsäure als $H_4B_4O_8 + H_2O$ anzusprechen. — Vf. ist geneigt, die Pyroborate $R^I_2B_4O_7$ den Pyrophosphaten u. Pyrosulfaten zur Seite zu stellen. (Anl. **16**. 141—45.) HEFELMANN.

L. van Itallie. *Die Eisenbestimmung in Solutio Ferri albuminata.* An Stelle der Prüfung nach der Niederländ. Pharmakopöe schlägt Vf. folgenden Weg ein: 10 g Solutio Ferri albuminata werden mit der gleichen Menge W. gemischt und im sd. Wasserbade erhitzt, dann fügt man 10 ccm konz. HCl hinzu, erwärmt noch einige Minuten u. filtriert. Das ausgeschiedene Eiweiß wird bis zum Aufhören der Rhodanrk. ausgewaschen, das Filtrat erhitzt und mit einigen Kubikzentimetern Zehntelnormal-$KMnO_4$-Lsg. versetzt. Jetzt kocht man mit einigen Tropfen A. und titriert nach Zusatz von KJ mit $Na_2S_2O_3$. — Fügt man keine $KMnO_4$-Lsg. hinzu, so entsteht nach Mischung mit KJ ein rotbrauner, Spuren Eiweiß enthaltender Nd. — Resultate gut übereinstimmend mit dem weitläufigeren Verf. der Pharm. Nederl. (ApZ. **6**. 366. Rotterdam.) HEFELMANN.

J. B. Cammerer, *Über die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die Oxyde von Molybdän, Wolfram und Vanadin.* (Vgl. **91**. II. 52.) Nach THENARD soll H_2O_2

auf WO_3, Cr_2O_3 u. Al_2O_3 nicht einw., während er das Verhalten desselben zu MoO_3 u. V_2O_5 nicht unters. zu haben scheint. — 1. *Einw. des H_2O_2 auf MoO_3.* Erhitzt man MoO_3 mit 2%ig. H_2O_2-Lsg. zum Sd., so tritt unter O-Entw. Lsg. der Säure ein. Die Lsg. ist in verd. Zustande hellgelb, in konz. orangerot u. hinterläßt ein orangerotes, amorphes Pulver, swl. in k. W., leichter in sd. W. Die wss. Lsg. reagiert stark sauer, verb. sich mit Säuren u. bildet mit Alkalicarbonaten farblose Salze unter CO_2-Einw. Zus. annähernd $2MoO_3.H_2O.H_2O_2$. Verwittert an der Luft, ist dagegen beständig in geschlossenen Röhren. Auch Molybdänphosphorsäure geht eine leicht zers. Verb. mit H_2O_2 ein. — 2. *Einw. des H_2O_2 auf WO_3.* Rk.-Verlauf wie bei 1; tief orange gefärbte, amorphe Masse. Verhalten analog der Verbindung $2MoO_3.H_2O.H_2O_2$. Zus. $WO_3.H_2O.H_2O_2$. — 3. *Einw. des H_2O_2 auf V_2O_5.* Es bildet sich eine graugrüne, später rotbraune Lsg., die schwarzbraune Krusten mit Metallschimmer hinterläßt. Das Pulver derselben ist braun u. amorph, zersetzt sich leicht in wss. Lsg. Die H_2O_2-Verb. konnte nicht gefaßt werden. Die Analyse des M. ergab die Zus. $2V_2O_5H_2O + 4aq$. — 4. *Einw. des H_2O_2 auf Cr_2O_3 u. Al_2O_3.* Auch hier findet eine sehr energische Rk. statt. Bei Anwendung von $Cr_2(OH)_6$ entsteht eine hellgelbe Lsg., die beim Verdunsten eine mikrokryst., in W. ll. M. hinterläßt. H_2O_2 war nicht nachzuweisen; Cr war als CrO_3 vorhanden. — Aus H_2O_2 u. $Al_2(OH)_6$ entstand eine geringe Menge einer Verb., weiße, strahlig gruppierte Krystalle, welche H_2O_2 enthielten. — H_2O_2 besitzt daher eine ziemlich bedeutende hydratisierende Kraft u. bildet mit Metalloxyden Säuren, welche wegen ihrer leichten Zers. auf anderem Wege nicht erhalten werden. (ChZ. 15; 957—59.) HEFELMANN.

Dodge u. Olcott, *Ein ausgezeichnetes Reagens zur Unterscheidung des natürlichen Wintergrünöles von dem synthetischen Öle.* Hierzu eignet sich nach den Vff. das Rosanilin. (Im Referate wird von „rotem Anilin“ gesprochen. Ref.) Da das synthetische Öl von seiner fabrikmäßigen Darst. noch Spuren von A. enthält, welcher dem natürlichen Prod. fehlt, so vermag ersteres ein mit ihm in Berührung gebrachtes Partikelchen Rosanilin zu lösen und sich deutlich rot zu färben. Das natürliche Öl nimmt bei gleicher Behandlung nur eine schwach kirschrote Färbung an. (Pharm. Record; PP. **24**. 517. 12/7.) PROSKAUER.

L. Crismer, *Über eine Reaktion gewisser Öle mit den Manganoxydulsalzen.* Wenn man eine ammoniakalische Lsg. eines Manganoxydulsalzes, wie sie z. B. durch Versetzen von Manganosulfat mit Salmiak und NH_3 erhalten wird, mit käuflichem Terpentinöl überschichtet und einen Luftstrom durchleitet, so wird namentlich bei Wasserbadtemperatur die Terpentinölschicht unter Aufnahme von Manganbraun gefärbt. Wird frisch destilliertes Terpentinöl oder reines Pinen angewandt, so tritt die Färbung nicht auf. Auch wenn man Pinen der Luft einige Zeit aussetzt, bis es deutliche Rk. von H_2O_2 und Aldehyd zeigt, wird es nicht braun gefärbt, und erst nach längerer Aufbewahrung in halbgefüllten Flaschen, wobei sich aus den Aldehyden Säuren gebildet haben, verhält es sich wie das käufliche Terpentinöl. Zusatz von Ölsäure zu frischem Pinen ruft die Rk. hervor. Der Vf. erklärt dies dahin, daß sich durch die Einw. von H_2O_2 auf das Manganosalz ein Manganisalz gebildet hat, und daß dieses unter der Mitwirkung der Säure — der entstandenen oder zugefügten — von dem Pinen gel. wird. Auch andere Öle, wie Citronen- und Thymianöl, verhalten sich wenn sie mit einer darin l. Säure, z. B. Ölsäure, versetzt werden, nach Durchleitung der Luft gegen ammoniakalische Manganosalzlsgg. ebenso wie käufliches Terpentinöl oder altes Pinen.

Um die Zus. der braunfärbenden Substanz zu ermitteln, filtrierte der Vf. die braunschwarze Schicht, die bei Anwendung von französischem Terpentinöl erhalten worden war, ab, destillierte auf dem Wasserbade bei 10—15 mm Druck das Terpentinöl ab, nahm den braunen Rückstand mit A. auf, filtrierte und wusch ihn mit A.,

löste ihn in Chlf. und fällte die Lsg. mit A. Es wurde so ein graues amorphes Pulver erhalten, welches in W. unl., in A. swl., in Chlf., CS_2 u. Ä. sll. ist; die Lsgg. sind braunschwarz und setzten auch bei langsamer Verdunstung keinen krystallinischen Körper, sondern nur eine firnisartige M. ab.

Die Zus. entspricht sehr genau der Formel $Mn_2O_2(C_9H_{14}O_2)_2$; eine Säure der Zus. $C_9H_{14}O_2$ müfste bei der Spaltung des Terpentins $C_{10}H_{16}$ nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{16} + O_4 = C_9H_{14}O_2 + CH_2O_2$$

gebildet werden. Dafs Ameisensäure in dem Destillat von der braunen Substanz vorhanden ist, konnte sicher nachgewiesen werden. — Wurde die Lsg. der Manganiverb. in wasserfreiem Ä. mit trockener HCl behandelt, so trat zuerst Violettfärbung auf, die von Manganichlorid herrührte; nach einiger Zeit verschwand die Färbung, und es setzte sich ein rein weifser Nd. von wasserfreiem Mangnochlorid, $MnCl_2$., ab. Die dadurch aus dem Manganisalz freigewordene Säure konnte bisher aus dem Filtrat vom $MnCl_2$ noch nicht isoliert werden; es scheint, dafs die durch das Chlor, welches bei der Umwandlung von Mn_2Cl_6 in $MnCl_2$ abgespalten wird, angegriffen wird. (BPar. [3] **6.** 25—29.) Bodländer.

Cl., *Zur Prüfung des Santonins.* Der von der Pharm. Germ. III vorgeschriebene Identitätsnachweis des Santonins mittels H_2SO_4 u. Fe_2Cl_6 gelingt zuverlässig nur selten. Nach Cl. l. man 0,1 g Santonin in einem trockenen Reagensglase mit 1 ccm konz. H_2SO_4, überschichtet die Lsg. vorsichtig mit 1 ccm W. und läfst mittels eines Glasstäbchens sehr wenig Fe_2Cl_6-Lsg. an der Wandung des Röhrchens herabfliefsen. Im Moment der Berührung des Tropfens mit der Fl. im Glase wird stark geschüttelt. Es entsteht bei starker Erhitzung eine anfangs rote, bald schön violette Färbung von längerer Dauer. Ein ganzer Tropfen der Eisenlsg. bewirkt Ausscheidung harzartiger Massen und Mifsfärbung. (SüA.; PCH. **32.** 438. 23/7.) Proskauer.

P. Dvorkovitch, *Die Untersuchung chinesischer Thees.* 1. *Theïnbestimmung.* 10 g Thee werden sorgfältig gemahlen und mit 200 ccm sd. W. übergossen. Nach 5 Minuten wird die Fl. dekantiert. Diese Operation wird dreimal wiederholt. Dann wird der Thee zweimal mit 200 ccm W. gekocht und jedesmal so, dafs sich das W. nicht oder nur schwach färbt. Das erhaltene Extrakt wird auf 1 l verd., ein Teil desselben dreimal mit PAe. zur Entfernung des fetten Öles und der braunen Substanz gewaschen. 600 ccm der mit PAe. gewaschenen Lsg., 6 g Thee entsprechend, werden mit 100 ccm 4%ig. BaO-Lsg. versetzt, geschüttelt u. 583 g der Lsg., 5 g Thee entsprechend, abfiltriert. Zu diesen 583 g Lsg. setzt man 100 g 20%ig. NaCl-Lsg. und schüttelt dreimal mit dem gleichen Vol. Chlf. Teile der Lsg. aus, so dafs im ganzen 400 g Chlf. verwendet werden. Das Chlf. destilliert man bis auf einen kleinen Teil ab, verdampft den Rest in tariertem Schälchen und trocknet das Theïn bei 100° C. Man erhält das Theïn quantitativ in absolut weifsen Nadeln. — Es ergab sich, dafs alle auf Mulder's Prinzip basierenden Methoden, bei denen der Thee mit MgO oder CaO gekocht wird, stets zu niedrige Resultate liefern, da das Theïn partiell unter NH_3-Entwickelung zers. wird. — 2. *Bestimmung des Tannins und der Gärungsprodukte.* Zur Bestimmung des Tannins sind erforderlich: 1. eine Zehntelnormaloxalsäurelsg.; 2. eine 0,26%ig. $KMnO_4$-Lsg.; 3. eine Indigolsg. (50 g Indigokarminpaste mit W. gemischt, 50 g Vitriolöl u. 1 l W. zugesetzt und filtriert), 25 ccm entsprechen 20 ccm $KMnO_4$-Lsg.; 4. verd. H_2SO_4 (200 g Vitriolöl auf 1 l W.); 5. $Ba(OH)_2$-Lsg. (4 g BaO auf 100 ccm W.). Das Wasserextrakt von 10 g Thee wird wie bei 1 bereitet. — 80 ccm Theelsg. werden mit 20 ccm $Ba(OH)_2$-Lsg. versetzt und filtriert. Zu 50 ccm Filtrat fügt man 500 ccm W., 25 ccm verd. H_2SO_4 u. dann erst 25 ccm Indigolsg. Man setzt nun sogleich 18 ccm $KMnO_4$-Lsg. auf einmal zu, darauf 2—3 Tropfen in der Sekunde bis zur Gelbfärbung. — Nach Abzug des Indigokarmins giebt die so verbrauchte $KMnO_4$-Lsg. die Menge der Zersetzungsprodd. des Tannins

an oder den Grad der Gärung, welcher das Theeblatt unterworfen worden war. Den Prozentgehalt des Tannins sowohl als der Gärungsprodd. berechnet Vf. in der Weise, dafs er die Zahl der bei der Oxydation verbrauchten Kubikzentimeter $KMnO_4$-Lsg. auf Oxalsäure umrechnet u. dann mit 31,3 multipliziert, da Vf. ermittelte, dafs 63 g Oxalsäure 31,3 und nicht, wie NEUBAUER fand, 41,2 g Tannin entsprechen. — Aus 29 Analysen chinesischer Thees erster Ernte 1890 ergab sich, dafs in den besten Sorten der Theïngehalt wächst, und dafs ein Thee um so wertvoller ist, je höher das Verhältnis des Theïns zum Gesamtgehalt an Tannin u. Gärungsprodd. ist. Je regelmäfsiger die Gärung, um so besser der Thee. Die Regelmäfsigkeit der Gärung wird an dem Gehalt an Gärungsprodd. erkannt. (B. **24.** 1945—55. 13/7. [4/16. Okt. 90*. Phys.-chem. Ges. St. Petersburg].) HEFELMANN.

Reuben Haines, *Über die prozentische Jodaufnahme des Schmalzes nach der Hübl'schen Methode.* Schmalzöl, das zum Ölen von Garnen in der amerikanischen Spinnerei vielfach verwendet wird, erleidet dort öfter Verfälschung durch das teilweise trocknende Baumwollsamenöl. Über die Jodzahlen des Schmalzöles liegen in der Litteratur stark abweichende Angaben vor: ALLEN fand 74; J. CAMPBELL BROWN 75—80; ROWLAND WILLIAMS 73; GLADDING 74,6; THOMSON u. BALLANTYNE 76,2 und W. MÖLLER 47,2. — Vf. untersuchte die von ihm selbst abgeprefsten Öle von 3 Schmalzsorten I, II und III, deren FF. bei 45° lagen, und welche 62,3—62,49—59,33 % J absorbierten. Das Öl aus I ergab im Mittel die Jodzahl 75,14, dasjenige aus II 73,03 und das aus III die Jodzahl 70,01. Die 3 Proben enthielten 0,86—0,49—1,35 % freie Ölsäure. Ein fabrikatorisch dargestelltes Schmalzöl lieferte, bei 0,85 % Ölsäuregehalt, die Jodzahl 74,02. Nach Ablauf von 5 Jahren wurden nahezu dieselben Jodzahlen bei den Schmalzölen ermittelt: 72,34—72,33—73,73. — Aus den Verss. des Vf's. ergiebt sich, dafs die Jodabsorption der Schmalzöle eine innerhalb enger Grenzen schwankende ist und einen Mafsstab für die Reinheit derselben abgiebt. (Sep. v. Vf.) HEFELMANN.

M. Mansfeld, *Die Untersuchung des Honigs.* Einen Zusatz von Mehl, Stärke etc. erkennt man durch Auflösen von 1 Tl. Honig in 2 Tln. W., Hinzufügen von 4 A., Schütteln u. mkr. Unters. des nach 24 std. Stehen gebildeten Absatzes. Zur Prüfung vorhandener Zuckerarten wird eine 10 %ige. Honiglsg. im Halbschattenapparat (200 mm Rohr) unters. Hierbei geben die meisten Honige eine schwache Linksdrehung; dieselbe darf auch nach dem Invertieren (mit HCl von D. 1,125 10 Min. bei 67—70° C. digeriert) sich nicht ändern; wird sie stärker, so ist Rohrzuckerzusatz angedeutet. Ist nach der Inversion eine Rechtsdrehung entstanden, oder falls dieselbe ursprünglich vorhanden war, noch geblieben, so ist auf Stärkezucker zu untersuchen, wobei ein Gärungsversuch anzusetzen ist. Bei der Gärung bleiben die Dextrine des Stärkezuckers unverändert. Vf. setzt den bekannten Gang zur quant. Bestimm. der einzelnen Zuckerarten auseinander. Die Wasserbest. nimmt man durch Austrocknen von 5 g mit Seesand vermischtem Honig bei 100° vor. Zur Prüfung von Honig auf Verfälschung mit Stärkezuckersirup empfiehlt der Vf. die Gärmethode oder das Verfahren von SIEBEN (**84.** 787); die Dialyse, wodurch sich die Dextrine des Särkezuckersirups abscheiden lassen, ist für die Prüfung des Honigs nicht brauchbar. (ZÖA. **29.** 339—42. 30/6).) PROSKAUER.

P. Vieth, *Fettfreies Papier für die Milchanalyse.* Aufser der Firma SCHLEICHER u. SCHÜLL (Rheinland) bringen auch TOWNSON u. MERCER entfettete Papierstreifen für die Milchanalyse in den Handel. Während Vf. in bestimmten Papierstreifen, unter anderen auch in solchen, welche ADAMS zur Analyse empfohlen hatte, bis 0,317 % Aetherextrakt fand, enthielt das Papier der letzteren Firma 0,0016 g bei einem Gewicht des einzelnen Streifens von 6 g. Diese Menge hätte man von dem durchschnittlichen Fettgehalt der zur Unters. genommenen Milch in Abzug zu bringen, für 5 g der letzteren also ca. 0,03.

RICHMOND empfiehlt, die Extraktion des mit Milch imprägnierten zuerst genannten Papieres 3—4 Stdn. lang fortzusetzen. Des Vf.'s eigene Verss. zeigten aber, daſs die Extraktion schon in kürzerer Zeit vollendet sei; wie dies durch Aufführung der Zahlen von ganzer und entrahmter Milch dargethan wird. Vf. hat auſser der Zeit auch noch die Anzahl der Heberwirkk. des SOXHLET'schen Extraktionsapparates notiert u. hält es nach allen seinen Beobachtungen für ausreichend, 1 Std. zu extrahieren (entsprechend 9-maliger Heberwirkung). (Anl. **16**. 127—28. Juli.) PROSKAUER.

Béchamp, *Milchanalyse.* Wenn man zur Ermittelung des in einer Milch enthaltenen Caseïns deren Gehalt an Asche, Milchzucker und Fett von dem Gehalt an Gesamtrückstand' abzieht, so erhält man falsche Ergebnisse, weil die Frauenmilch und die Eselinnenmilch gar kein Caseïn, und weil die Kuh- und Ziegenmilch auſser dem Caseïn noch Laktalbumin und Galaktozymase in beträchtlichen Mengen enthält. Zudem bestehen die Fettkügelchen der Milch nicht ausschlieſslich aus Butter, und die Milch enthält noch auſser W. flüchtige Substanzen und Extraktivstoffe. Alle diese Körper erhält man bei der indirekten Caseïnbestimmung als Caseïn. — Bei der Untersuchung von Kuh- und Ziegenmilch genügt eine genaue Bestimmung des Caseïns und des Volums der Milchkügelchen in dem mit Ä. behandelten Rahm, um ein Urteil über die Beschaffenheit der Milch zu gestatten. (Soc. chim. de Paris. [12/6*.]; BPar. [3.] **6**. 5.) BODLÄNDER.

Béchamp, *Anwesenheit von Dextrin in der Milch.* Man nimmt allgemein an, daſs der Milchzucker der einzige in der Milch enthaltene Körper sei, der Kupferlsgg. reduziert. Der Vf. konnte aber durch Bleiessig, welcher Milchzucker nicht fällt, aus der Lsg. der Extraktivsubstanzen der Milch einen Körper fällen, der durch H_2S regeneriert und durch A. aus der eingeengten Lsg. gefällt das Aussehen eines Dextrins besitzt. Gegen allkalische Kupferlsg. verhält er sich wie Dextrine, indem er damit gekocht werden kann, ohne daſs Reduktion sofort eintritt; erst nach einigen Minuten Kochen findet die Reduktion statt. (BPar. [3.] **6**. 82—83 [26/6.*].) BODL.

L. Crismer, *Nachweis kleiner Mengen Weinsäure in der Citronensäure.* Während Citronensäure mit Ammoniummolybdat u. Wasserstoffsuperoxyd Gelbfärbung giebt (vergl. das vorstehende Referat), tritt bei Ggw. von nur kleinen Mengen Weinsäure Blaufärbung auf. Auf diese Rk. wird ein Nachweis der Weinsäure in der Citronensäure gestützt, indem man 1 g der gepulverten Säure zu einem ccm einer 20%ig. Ammonmolybdatlsg. giebt u. darauf 2—3 Tropfen $^1/_4$—$^1/_5$%ig. reinen Wasserstoffsuperoxydes zufügt. Man erwärmt 3 Min. auf dem Wasserbade unter Schütteln u. erhält, wenn 1 mg Weinsäure zugegen ist, schwache, bei mehr Weinsäure verhältnismäſsig stärkere Blaufärbung. (BPar. [3.] **6**. 23—24.) BODLÄNDER.

Alfred Schwicker, *Neues Reagens auf Aceton.* Eine Mischung von Aceton u. wss. NH_3 löst pulverisiertes J auf, u. aus der Fl. scheidet sich nach einiger Zeit Jodoform ab. Zugleich entsteht ein stechender, die Augen heftig zu Thränen reizender Geruch (Jodsubstitutionsprodd. des Acetons). Die Fl. enthält Essigsäure. A. reagiert unter diesen Umständen nicht unter Bildung von CHJ_3, Aceton kann deshalb auf diese Weise bei Ggw. von A. nachgewiesen werden. — Ausführung. Zur Acetonlsg. fügt man einige Tropfen starkes wss. NH_3, darauf 1—2 Tropfen ca. Zehntelnormal-J-Lsg. Es bilden sich schwärzliche Wolken von Jodstickstoff, die beim Erwärmen oder Schütteln verschwinden. Es tritt CHJ_3-Trübung ein, welche sich bei Wiederholung der Operation vermehrt. Nach jedem Zusatze von J-Lsg. schüttelt man um. Beim Reagieren auf sehr verd. Acetonlsgg. bildet sich sofort ein J_3N-Nd., den man nach einigem Stehen durch Erwärmen u. vorsichtigen Zusatz von Thiosulfat entfernt. 1:5000 verd. Acetonlsgg. geben schon nach einigen Minuten einen CH_3-Nd. oder mindestens CHJ_3-Geruch, verdünntere nach längerem Stehen. Die Rk. scheint sich zum Nachweise des Acetons im Harn verwenden zu lassen. Die Rk. erfolgt vermutlich im Sinne der Gleichungen:

$$\text{I. } CH_3.CO.CH_3 + NJ_3 = NH_3 + CJ_3.CO.CH_3$$
$$\text{II. } CJ_3.CO.CH_3 + NH_4OH = CHJ_3 + CH_3.COONH_4.$$

Vf. nimmt an, daſs alle Ketone, welche CH_3 an CO unmittelbar gebunden enthalten, die CHJ_3-Rk. geben. Äthylaldehyd giebt diese Rk. ebenfalls u. enthält vielleicht die Gruppe CH_3—CO. — Die Lsg. muſs Ameisensäure enthalten. (ChZ. **15.** 914.) HEFELMANN.

L. Crismer, *Nachweis des Terpentinöles, der Fettkörper und der Harze in den ätherischen Ölen.* Der Verfaser fand, daſs beim Einleiten von Luft in ein Gemenge ammoniakalischer Manganatsalzlösung mit Terpentinöl sich dieses braun färbt infolge der Aufnahme des Manganisalzes einer aus der Zers. des Terpens hervorgehenden Säure. Wendet man an Stelle des Terpentinöles die folgenden äther. Öle an, so erhalten sie, wenn sie rein sind, keine Braunfärbung, sondern bleiben farblos oder schwach gelblich.

Eukalyptusöl	Rosmarinöl
Pfefferminzöl	Thymianöl
Lavendelöl	Orangenöl
Anisöl	Cedernöl
	Bisamcitronenöl.

Versetzt man aber diese Öle mit Terpentinöl, Citronenöl oder Bergamottöl oder mit Fettsäuren u. solchen Fetten, die freie Fettsäuren enthalten, oder mit Harz, so zeigen sie bei gleicher Behandlung Braunfärbung. Zur Ausführung der Probe sättigt man 203 g Weinstein mit 5—6 g Manganocarbonat, füllt zum Liter auf u. fügt vor der Anwendung zu 3 ccm dieser Lsg. 5 Tropfen wss. NH_3-Lsg., D. 0,925 u. 5 ccm des zu prüfenden Öles; man schüttelt, evakuiert im Wasserbade, leitet dabei einen raschen Luftstrom eine halbe Minute lang durch, schüttelt wieder u. beobachtet die Färbung der oberen Schicht. (BPar. [3.] **6.** 29—30.) BODLÄNDER.

J. Gondoin, *Über eine rasche Methode der Chlornatriumbestimmung im Weine.* Vf. benutzt dazu die MOHR'sche Methode, indem er statt der neutralen Kaliumchromatlsg. damit getränktes Papier benutzt u. den Endpunkt austüpfelt. 10 ccm Wein werden mit 4 ccm einer Silbernitratlsg. in einem Reagierglase mit Fuſs versetzt; die letztere enthält 7,25 g $AgNO_3$ im Liter, u. 4 ccm davon entsprechen 0,01 g Chlor, resp. wenn man 10 ccm Wein verwendet, 1 g NaCl im Liter Wein. Man läſst den Nd. absetzen u. bringt einen Tropfen von der Fl. auf das Papier. Entsteht auf demselben ein roter Ring, so ist Silber im Überschusse vorhanden, u. der Wein enthält weniger als 1 g NaCl im Liter. Bleibt aber das Papier gelb, so enthält der Wein mehr NaCl als 1 g. Das Chromatpapier fertigt man an, indem man Streifen Filtrierpapier mit einer zehnproz. Chromatlsg. tränkt, trocknet u. in blauen oder braunen Flaschen aufbewahrt. (JPCh. [5.] **24.** 8—10. 1/7.) PROSKAUER.

Carl Mangold, *Zur Glycerinbestimmung nach dem Verfahren von Benedikt u. Zsigmondy.* Die befriedigende Resultate liefernde Methode (ChZ. 1885. 975) durch Oxydation mittels $KMnO_4$ in alkal. Lsg. ist umständlich, falls man, zur Zers. des überschüssigen $KMnO_4$, SO_2 anwendet, u. giebt zu Irrtümern Anlaſs, wenn zu viel SO_2 zugefügt wird. HERBIG (Diss. Leipzig 1890) benutzt statt SO_2 wss. H_2O_2-Lsg. Als Modifikation des letzteren Verfahrens empfiehlt Vf. folgende Vorschrift.

Es werden 0,2—0,4 g Glycerin im l-Kolben mit 300 ccm W. u. 10 g KOH versetzt u. hierauf in der Kälte unter Umschütteln so viel 5% ig. $KMnO_4$-Lsg. zuflieſsen gelassen, als der $1^1/_2$-fachen theoretischen Menge entspricht (auf 1 Tl. Glycerin 6,87 Tle. $KMnO_4$). Man läſst etwa $^1/_2$ Stde. stehen u. setzt dann unter Vermischung eines gröſseren Überschusses H_2O_2 hinzu, bis die Fl. farblos geworden ist, füllt bis zur Marke an u. filtriert 500 ccm der Fl. ab. Das Filtrat erhitzt man $^1/_2$ Stde. im

Kochkolben zur Zers. von H_2O_2, läfst auf 60° abkühlen u. titriert nach Zusatz von H_2SO_4 mit $KMnO_4$. — Da Buttersäure in der Kälte durch $KMnO_4$ in alkal. Lsg. nicht oxydiert wird, so ist deren Ggw. nicht störend. — Resultate, übereinstimmend mit denjenigen nach der Bestimmung von D. (ZAng. 1891. 400—1. Wien. Techn. Hochsch.) HEFELMANN.

H. Leffmann u. **W. Beam**, *Modifikation der Reichert'schen Destillationsmethode.* Um bei der Verseifung der Butter u. anderer Fette den A. ganz zu umgeben, führen Vff. die Verseifung mit einem Gemische von 25 ccm 50%-ig. NaOH-Lsg. u. 125 ccm reinen Glycerins aus, kochen 15—20 Minuten u. verdampfen den gröfsten Teil des W. — Man giebt in einen Kolben 5 g filtriertes Butterfett und 10 ccm der alkal. Glycerinlösung u. erwärmt das Gemisch über der freien Flamme unter zeitweiligem Umschütteln. Wenn alles W. ausgetrieben ist, schüttelt man bis zur völligen Verseifung einige Sekunden um, löst die Seife in 90 ccm W., indem man das W. erst tropfenweise zusetzt, zers. die Seifenlösung mit 50 ccm verd. H_2SO_4 (25 ccm H_2SO_4 im Liter), giebt ein Stückchen Bimsstein hinzu und dest. wie üblich. Bei blinden Verss. brauchte das Destillat 0,2—0,3 ccm Zehntelnormalalkali zur Neutralisation. — Die alkal. Glycerinlsg. ist ganz dickflüssig in der Kälte, kann in Flaschen mit eingeriebenem Stopfen aufbewahrt werden u. wird erwärmt, wenn eine gemessene Menge entnommen werden soll. (Anl. **16**. 153.) HEFELMANN.

J. H. Vogel, *Beiträge zur Analyse des Zuckers und Tannins im Weine.* Vf. erwidert A. BORNTRÄGER (**91**. II. 234), dafs zwar die Entfärbung tief gefärbter Rotweine weit schneller u. besser nach dessen Verfahren von statten geht, als nach der Vorschrift der Berliner 1884er Weinkommission, dafs jedoch das Verfahren vom Vf., Entfärbung mittels grofser Mengen Tierkohle (**91**. I. 374. 473), bei gleichzeitiger Anstellung mehrerer Versuche expeditiver sei. — Anhangsweise bemerkt Vf., dafs er, übereinstimmend mit FRZ. KATHREINER, die *Carpené'sche Tanninbestimmung* als völlig unbrauchbar befunden habe. (ZAng. 1891. 449. Coimbra.) HEFELMANN.

S. Weinwurm, *Über die Milchfettbestimmung mittels des Demichel'schen Apparates.* Nach DEMICHEL (**91**. II. 555) soll man 10 ccm Milch in den Apparat bringen, zwei Tropfen Lauge, 10 ccm Ä. u. 10 ccm A. hinzufügen, tüchtig schütteln u. in ein auf 40° C. erwärmtes Wasserbad stellen. Nach 10 Min. bringt man den Apparat aus dem letzteren und fügt W. von gleicher Temperatur so lange hinzu, bis der untere Teil des ausgeschiedenen Milchfettes, welches sich in der kalibrierten Röhre ansammelt, die Marke 12,6 erreicht. Die Marke, bis zu welcher der obere Meniskus der Fettschicht reicht, giebt die Gramme Fett in 1 l Milch an. Nach Vorschrift verfahren, erhält man häufig gar keine Fettabscheidung. Beim Zersetzen des 40° w. W. kocht die Fl. häufig auf, weshalb Vf. das Einflufsrohr nicht zu steil abfallen u. dessen Ende fast an den Boden u. an die Seitenwand reichen läfst. Ferner beruht die Kalibrierung des Rohres auf der Annahme, dafs in der Ätheralkohollsg. 12,6 g Fett per Liter gelöst bleiben, also auf einer Konstante; diese mufs aber, was DEMICHEL unberücksichtigt liefs, in erster Linie von der Beschaffenheit der Lösungsmittel abhängen. Es ist von demselben D. weder von A., noch der Lauge angegeben worden. Nimmt man absol. A. u. 25%-ige Lauge, so differieren die Resultate von der Fettbestimmung nach SOXHLET bis zu 0,6%; wendet man dagegen die von SCHMIDT u. TOLLENS für das Laktobutyrometer angegebenen Konzentrationen u. die Ablesungstemperatur von 21° an, so gelangt man schon zu einer besseren Übereinstimmung, die sich noch befriedigender stellt, sobald man statt des 91%-igen absol. A. wählt. Mit 86%-igem A. findet gar keine Fettabscheidung mehr statt. Ohne Lauge wurden höhere Werte gefunden, als mit dieser. Bei der wiederholten Prüfung ein und derselben Milch ergaben sich ganz bedeutende Differenzen. Aus der ganzen Unters.

ergiebt sich schliefslich, dafs der Apparat in seiner heutigen Verwendungsweise auf einem unrichtigen Prinzipe beruht, und infolge dessen nicht immer ein korrektes Resultat erwartet werden kann; Vf. kann ihn weder für Laboratorien noch für Meiereien empfehlen. (MZ. **20.** 671—73. Landw. chem. Vers.-Stat. Wien.) PROSK.

Patente.

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co., Elberfeld. *Darstellung von Methyl- u. Äthylphenacetin.* Zur Darstellung von Methyl- u. Äthylphenacetin werden p-Methyl oder p-Äthylphenetidin durch Behandlung mit Essigsäure, Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid acetyliert. (Pbl. **12.** 513. DRP. 57337. 1/11. 90. II. Zus.-Pat. 53753. — **91.** I. 112. — I. Zus.-Pat. 54990. — **91.** I. 856.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co., Elberfeld. *Darstellung von Methyl- u. Äthylphenacetin.* 15,1 kg p-Acetylamidophenol werden in 75 kg Xylol gelöst u. 4,6 kg Natrium direkt hinzugegeben. Es entsteht die Dinatriumverb. des p-Acetylamidophenols. Versetzt man das Gemisch mit 22 kg Bromäthyl u. erwärmt am Rückflufskühler oder im geschlossenen Gefäfs, so findet unter Ausscheidung von Bromnatrium die Bildung von Äthylphenacetin statt. Behufs Isolierung desselben wird vom ausgeschiedenen Bromnatrium abfiltriert, das Xylol durch Einblasen von Wasserdampf entfernt u. der Rückstand im Vakuum destilliert. Das wasserhelle Destillat ist reines Äthylphenacetin, welches beim Abkühlen oder Stehenlassen krystallinisch erstarrt. Zur Äthylierung kann auch Jodäthyl oder Chloräthyl verwendet werden. — In ganz analoger Weise findet die Bildung des Methylphenacetins aus p-Acetylamidophenol, Natrium u. Methylhaloid statt. (Pbl. **12.** 513. DRP. 57338. 18/11. 90. III. Zus.-Pat. 53753. — **91.** I. 112. — II. Zus.-Pat. 57337 s. vorstehend.)

Martin Lange, Amersfoort. *Trennung von o- u. p-Toluolsulfosäure.* Das Trennungsverfahren beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der beiden beim Sulfurieren von Toluol in wechselnden Mengen entstehenden Sulfosäuren in schwach verdünnter Schwefelsäure; die p-Toluolsulfosäure ist in solcher schwer, die o-Sulfosäure dagegen leicht löslich. Die Ausführung des Verfahrens geschieht einfach in der Weise, dafs man entweder die Salze des Gemenges der beiden Sulfosäuren mit der verdünnten Schwefelsäure digeriert u., nachdem die Orthosäure gelöst ist, filtriert, oder aber einfacher, indem man der ursprünglichen Sulfurierungsmasse, nachdem man eventuell noch Schwefelsäure zugesetzt hat, successive W. oder Eis zusetzt, bis die Para-Toluolsulfosäure ausgeschieden ist.

Man verfolgt den Vorgang geeignet mit dem Mikroskop u. setzt so lange W. hinzu, als noch Abscheidung von einheitlichen Krystallen der Para-Toluolsulfosäure erfolgt. (Pbl. **12.** 513. DRP. 57391. 23/9. 90.)

Badische Anilin- u. Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. *Darstellung einer neuen Naphtosultonsulfosäure.* Beim Sulfurieren des Naphtosultons, des inneren Anhydrids der 1—8-Naphtolsulfosäure, entsteht zunächst eine Naphtosultonsulfosäure. Dieselbe geht durch mehrstündiges Kochen mit W. in die dazu gehörige Naphtoldisulfosäure δ über. Statt des Naphtosultons kann auch die 1—8-Naphtolsulfosäure direkt in die Naphtosultonsulfosäure u. weiter in die Disulfosäure übergeführt werden. Zu der Sulfurierung dient die 5—10-fache Menge konz. oder rauchender Schwefelsäure. Das δ-naphtosultonsulfosaure Natrium krystallisiert, am besten aus Kochsalzlösung, in dünnen Blättchen. Zur Unterscheidung der δ-Naphtosultonsulfosäure von der δ-Naphtoldisulfosäure dient insbesondere das verschiedene Verhalten der betr. Natriumsalze gegen Ammoniak. Das naphtoldisulfosaure Natrium δ wird durch Ammoniak nicht verändert, während das δ-naphtosultonsulfosaure Natrium in eine Natriumammoniumverb. übergeführt wird. Die beschriebene δ-Naphtosultonsulfosäure stellt das vollständige Analogon der Naphtosultonsulfosäure ζ dar, welche sich bei der Darst. der Naphtoldisulfosäure ε gleichzeitig bildet. (Pbl. **12.** 561. DRP. 57388. 26/4. 89.)

R. Hirsch, Berlin. *Darstellung von zwei Nitro-β-naphtylaminen.* Durch Eintragen von salpetersaurem β-Naphtylamin in die vierfache Menge stark abgekühlten Schwefelsäuremonohydrats unter allmählichem Zusatz der doppelten Menge 20%iger rauchender Schwefelsäure erhält man zwei Nitro-β-naphtylamine. In beiden Verbb. steht die Nitrogruppe in einer α-Stellung der anderen Kernhälfte. Die Produkte unterscheiden sich durch ihre Schmelzpunkte 143° u. 105°, sowie durch ihre verschiedene Löslichkeit, u. zwar ist die bei 143° schm. Verb. swl. u. zeigt diese Eigenschaft auch in den Salzen. Dies kann zur Trennung beider Verbb. von einander benutzt werden. Die Trennung kann auch durch fraktioniertes Ausfällen mit Soda erfolgen. Der Schmelzpunkt der Acetylverbb. beider Nitro-β-naphtylamine ist der gleiche 197°. (Pbl. **12.** 590. DRP. 57491. 25/6. 90.)

L. Durand, Huguenin u. Co., Hüningen. *Darstellung neuer Farbstoffe.* Das nach den Angaben der Patentschrift Nr. 50998 durch Kondensation von Tanninanilid mit salzsaurem Nitrosodimethylanilin entstehende Blau wird mit einem Überschufs von Anilin auf 100—150° erhitzt. Beim Erkalten krystallisiert der neue Farbstoff in kupferglänzenden Blättchen aus. Derselbe wird leicht sulfuriert, u. dessen Sulfosäuren, bezw. deren Salze sind blaue Farbstoffe, welche gebeizte u. ungebeizte Wolle u. Seide im sauren Bade anfärben. (Pbl. **12.** 496. DRP. 56991. 1/7. 90.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co., Elberfeld. *Darstellung violetter und blauer Azofarbstoffe aus der Dioxynaphtalindisulfosäure S.* Aus der Dioxynaphtalindisulfosäure S werden durch Kombination mit den Diazoverbb. von Amidoazobenzol, seinen Homologen u. den entsprechenden Sulfosäuren, Naphtylamin u. -sulfosäuren, Amidonaphtoläther in Ggw. von essigsauren, kohlensauren oder fixen Alkalien sehr klare violette, blaue u. blaugrüne Säurefarbstoffe erhalten, welche sich durch ein grofses Egalisierungsvermögen u. einen hohen Grad von Lichtechtheit auszeichnen. (Pbl. **12.** 496. DRP. 57021. 7/6. 90.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. Co., Elberfeld. *Darstellung roter basischer Farbstoffe aus Benzil u. Nitrobenzilen.* Diketone, wie z. B. Benzil, Mono- u. Dinitrobenzil lassen sich leicht mit alkylsubstituierten Oxyanilinen zu roten basischen Farbstoffen vereinigen, wenn man sie mit oder ohne Anwendung wasserentziehender Mittel bei Temperaturen von 100—150° zusammenschmilzt. Die mit vier Molekülen m-Oxydimethyl-, bez. m- Oxydiäthylanilin gewonnenen Farbstoffe werden als grüne, metallglänzende, spröde Massen erhalten. Sie sind in k. W. schwer, sehr leicht aber in heifsem, zumal schwach angesäuertem W. löslich. (Pbl. **12.** 516. DRP. 57151. 28/12. 89.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld. *Darstellung blauer Azofarbstoffe aus Tetrazodiphenoläthern und Dioxynaphtalinmonosulfosäuren.* Durch Ersatz der in dem Verf. des Patentes Nr. 55 567 verwendeten Dioxynaphtalinmonosulfosäuren durch diejenigen Isomeren, welche beim Verschmelzen der a-Naphtoldisulfosäure S (Patent 40 571) und der β-Naphtoldisulfosäure F (Patent 44 079) mit Alkalien entstehen, erhält man blaue Farbstoffe, welche sich durch ihre Klarheit und Lichtechtheit auszeichnen. (Pbl. **12.** 516. DRP. 57 166. 20/8. 89.)

Société Anonymes des Matières Colorantes, St. Denis, Paris. *Darstellung eines wasserlöslichen blauen Farbstoffes der Indulinreihe.* p-Diamidoazoxybenzol, Anilinchlorhydrat und Anilin werden nach u. nach auf 160° erhitzt und eine Stunde lang auf dieser Temperatur erhalten. Die abgekühlte Schmelze wird mit heifsem W. und Salzsäure ausgezogen und aus der filtrierten Lsg. der Farbstoff mit Kochsalz und Chlorzink gefällt. Derselbe färbt tannierte Baumwolle in dunkel violett-blauen Nüancen und ist sehr widerstandsfähig gegen Licht und Seife. (Pbl. **12.** 516. DRP. 57 167. 6/2. 90.)

A. Leonhardt & Co., Mülheim, Hessen. *Darstellung grüner Azinfarbstoffe.* Ebenso wie im allgemeinen bei der MELDOLA'schen Reaktion die Nitrosokörper durch analog wirkende Substanzen, wie Chlorimide, ersetzt werden können, so wird hier in dem Verf. des Hauptpatentes Chinondichlorimid verwendet. Die erhaltenen Farbstoffe sind denjenigen des Hauptpatentes ganz ähnlich. (Pbl. **12.** 588. DRP. 56 990. 24/6. — Zus.-Pat. zu 54 087. — **91.** I. 518.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M. *Darstellung von Farbstoffen durch Einwirkung von primären Aminen auf das Kondensationsprodukt von Nitrosodialkylanilin mit β-Naphtolsulfosäure.* Rotgraue bis grüne Wollfarbstoffe entstehen, wenn man auf das Kondensationsprod. von Nitrosodialkylanilin und β-Naphtolmonosulfosäure (SCHÄFFER) primäre aromatische Amine, wie Anilin u. seine Homologen, u. Mononitroderivate, p-Phenylendiamin, Naphtylamin, Amidophenol, Amidosalicylsäure, Naphthionsäure, p-Amidophenylamin und dessen Sulfosäure unter Zusatz von verd. Natronlauge einige Stunden erwärmt. Die Derivate aus dem Nitrosodimethylanilin-Kondensationsprod. lösen sich leicht in W. mit rotbrauner Farbe, diejenigen der Diäthylreihe dagegen bei weitem schwerer und mit violetter Farbe. Die freien Sulfosäuren, besonders diejenigen der Diäthylreihe, sind in Alkohol ziemlich leicht löslich. (Pbl. **12.** 538. DRP. 56 992. 6/7. 90.)

Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M. *Darstellung von Azofarbstoffen aus Diazoverbindungen und Amidonaphtolsulfosäure.* An Stelle der γ-Amidonaphtolsulfosäure wird hier die Amidonaphtolsulfosäure B als Farbstoffkomponente verwendet, welche folgendermaßen gewonnen wird: Zunächst wird durch Nitrierung von $\beta_1\beta_4$-Naphtalindisulfosäure eine Mononitrosäure dargestellt; durch Reduktion des rohen Nitrierungsprod. und Versetzen der neutralen Lsg. mit Kochsalz wird das Natronsalz der Naphtylamindisulfosäure des Patentes Nr. 27 346 erhalten, welche beim Erhitzen mit Natronhydrat die Amidonaphtolsulfosäure B liefert. Die erhaltenen Farbstoffe zeigen auffallend dunkle Töne und zeichnen sich durch ihre Echtheit gegen Wäsche und Licht aus. (Pbl. **12.** 538. DRP. 57 007. 2/9. 90. — Zus.-Pat. zu 55 024. — **91.** I. 903.)

Dahl & Co., Barmen, *Darstellung wasserlöslicher indulinartiger Farbstoffe.* Viele spirituslösliche Induline können durch Verschmelzen mit p-Phenylendiamin bei ca. 180° wasserlöslich gemacht werden. Es sollen nun diejenigen in W. unlöslichen Induline in dieser Weise behandelt werden, welche durch Verschmelzen von salzsaurem Amidoazobenzol (oder Azobenzol, Azoxybenzol und deren Amidoderivate) mit Diphenylamin, Benzidin, α- u. β-Naphtylamin erhalten werden. Die Farbstoffe erzeugen auf tannierter Baumwolle grünlichblaue bis blauviolette Töne; sie fixieren sich auch auf ungebeizter Baumwolle. (Pbl. **12.** 539. DRP. 57 346. 12/7. 90.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung gemischter Azofarbstoffe.* Die gemischten Farbstoffe, welche durch Einw. von Tetrazoverbb. auf 1 Mol. Salicylsäure und 1 Mol. α-Naphtylamin entstehen, liefern nach erneuter Diazotierung durch Kombination mit Naphtolsulfosäuren wertvolle Farbstoffe, deren Nuance von olive bis tief grau-schwarz wechselt.

Beansprucht werden die Farbstoffe, welche dadurch entstehen, daſs die Verbb. von je 1 Mol. Tetrazodiphenyl, Tetrazoditolyl, Tetrazodiphenoläther mit je 1 Mol. Salicylsäure u. 1 Mol. α-Naphtylamin diazotiert u. mit einem Mol. α-Naphtolmonosulfosäure (NEVILLE-WINTHER), α-Naphtolmonosulfosäure (CLÈVE), α-Naphtoldisulfosäure S (Patent Nr. 40 571), α-Naptol-ε-disulfosäure (Patent Nr. 45 776), Dioxynaphtalinmonosulfosäure (aus α-Naphtoldisulfosäure S des Patents Nr. 40 571) vereinigt werden. (Pbl. **12.** 561. DRP. 57 331. 13/7. 90.)

The Clayton Aniline Company Limited, Clayton, *Darstellung gemischter Azofarbstoffe.* Durch Sulfurieren von o-Tolyl-β-naphtylamin mit der drei- bis fünffachen Menge Schwefelsäuremonohydrat bei einer Temperatur von 10—50° entstehen im wesentlichen zwei Sulfosäuren. Dieselben werden leicht durch Überführung in die Kalksalze voneinander getrennt; dasjenige der Säure *A* ist in W. nahezu unlöslich. Das Natronsalz der Säure *A* krystallisiert in weiſsen, kugelförmigen Drusen; das Kalksalz bildet nadelförmige Blättchen; die freie Säure feine, silberglänzende Blättchen. Das Natronsalz, sowie das Kalk- und Barytsalz der Säure *B* bilden silberglänzende Blättchen. Die mittels der Säure *A* dargestellten roten Azofarbstoffe zeichnen sich durch blauen, die mit Hilfe der Säure *B* hergestellten durch einen gelben Stich aus. (Pbl. **12.** 561. DRP. 57 370. 12/11. 89.)

Schluſs der Redaktion: den 25. Aug. 1891.

Chemisches Central-Blatt.

1891 Band II. **No. 12.** 16. September.

Apparate.

Berthelot, *Abbildungen chemischer Apparate aus syrischen und lateinischen Manuscripten.* Das syrische Manuscript stammt aus der Zeit der Abbasiden, die beiden lateinischen Manuscripte sind um 1300 geschrieben. Vf. reproduziert aus denselben eine grofse Anzahl von Abbildungen chemischer Apparate und giebt Erläuterungen dazu. (An. [6.] **23.** 433—68. August.) SACHSSE.

Berthelot, *Die hydrostatische Wage und andere wissenschaftliche Apparate und Methoden.* (An. [6.] **23.** 475—85. August. — C. **91.** I. 954.) SACHSSE.

Douglas Carnegie, *Notiz über das Kalibrieren von Büretten* (Fig. 37). Um die zahlreichen Wägungen, die beim Kalibrieren der Büretten nach der gewöhnlichen Methode nötig sind, zu umgehen, bringt der Vf. auf die Oberfläche des W. in der gut, namentlich von Fett, gereinigten Bürette vorsichtig etwas frisch destilliertes mit Wasser gesättigtes CS_2, läfst durch Heben des Niveaurohres *R* das W. allmählich steigen u. mifst das Volum, welches die CS_2-Schicht in verschiedenen Höhen der Bürette einnimmt. Trotz der höheren D. des CS_2 bleibt er immer auf der Oberfläche des W. schwimmen. Beim Ablesen werden die beiden konkaven Menisken durch einen Schlitz in einem schräg gehaltenen Blatt weifsen Papiers betrachtet (Fig. 38). Die äufsere Wand der Rückseite der Bürette versilbert man, um besser ablesen zu können, indem man die verkorkte Bürette in eine Versilberungsflüssigkeit taucht, an der Luft trocknen läfst u. das überflüssige Silber bis auf einen Streifen an der Rückseite mit einem mit HNO_3 befeuchteten Lappen abreibt. Die Verwertung der einzelnen Ablesungen, die nur relativ vergleichbare Zahlen ergeben, erfolgt nach der von BUNSEN gegebenen Anleitung. (ChN. **64.** 42—43.) BODLÄNDER.

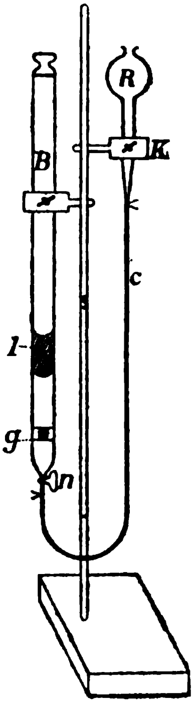


Fig. 37.

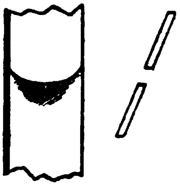


Fig. 38.

P. N. Raikow, *Neue Büretten.* Anlafs zur Konstruktion dieser Büretten geben dem Vf. die Mängel der bekannten Büretten. Der Mangel der MOHR'schen Hahnbüretten und der GEISSLER'schen Glasstöpselbüretten liegt darin, dafs die Hähne wie der Glasstopfen an der Schlufsstelle nicht angefettet werden dürfen, so dafs sie oft mangelhaft schliefsen. Die Büretten von BINKS und GAY-LUSSAC sind allerdings frei von diesem Übelstande, sind aber nicht handlich genug.

Die erwähnten Mängel sind bei den neuen Büretten dadurch beseitigt, daſs der Hahn und der Glasstopfen entweder ganz entfernt oder an solcher Stelle angebracht sind, wo sie mit der Fl. nicht in direkte Berührung kommen und daher angefettet werden können.

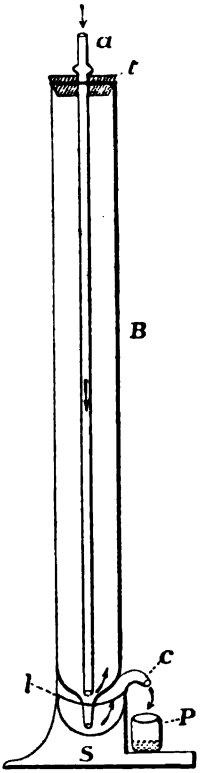


Fig. 39.

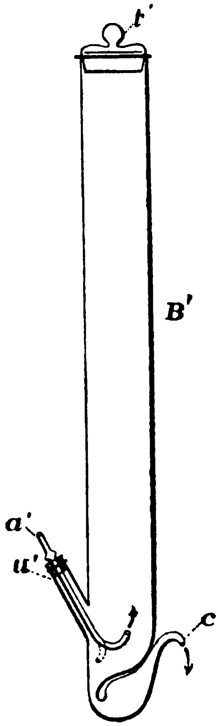


Fig. 40.

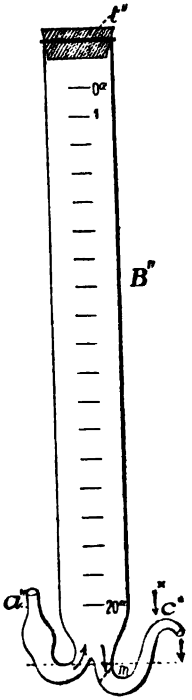


Fig. 41.

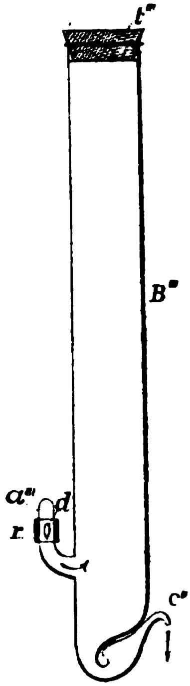


Fig. 42.

Die Bürette (Fig. 39) besteht aus einem gewöhnlichen graduierten Rohr *B*, welches unten enger ausgezogen ist u. in ein fingerhutähnliches Glasstückchen *l* eingeschmolzen ist. Das letztere ist mit dem Ausfluſsrohre *c* versehen. Die Bürette wird mit einem Gummistopfen *t* luftdicht verschlossen, welcher mit einfacher Bohrung versehen ist. Durch die letztere führt die Röhre *a*, ebenfalls luftdicht, welche bis auf den Boden der Bürette hinabgeht. Damit die Röhre *a* nur bis zu einer bestimmten Tiefe in die Bürette hineinragt, ist sie an ihrem oberen Ende etwas aufgeblasen. Um die Bürette mit Fl. zu füllen, schlieſst man die Ausfluſsröhre *c* mit einem Gummihütchen luftdicht, lüftet den Stopfen *t* u. füllt die Bürette an. Darauf schlieſst man die Bürette wieder u. schiebt die Röhre *a* so tief hinein, bis ihr unteres Ende tiefer zu stehen kommt, als die Mündung der Ausfluſsröhre *c*. Nimmt man jetzt das Gummistück ab, so flieſst die Fl. aus der Bürette nicht aus. Das Ausflieſsen beginnt aber sofort, wenn man die Röhre *a* soweit nach oben auszieht, daſs ihr unteres Ende höher kommt, als das freie Ende der Röhre *c*; es hört sogleich auf, wenn die Röhre *a* in ihre erste Stelle hineingedrückt wird. Die Auf- und Niederbewegung der Röhre *a* findet sehr leicht statt, wenn man die Öffnung des Stopfens

gut anfettet. Die Bürette ist auf hölzernem Fuſse S befestigt, welcher auf der einen Seite so eingeschnitten ist, wie die Figur zeigt.

Die Bürette in Fig. 40 ist nahe am unteren Ende mit dem kurzen Seitenröhrchen s' versehen, welches mit dem Rohre B' einen Winkel von etwa 40° bildet. In diesem Röhrchen steckt die Eintrittsröhre a', welche auf dem einen (äuſseren) Ende etwas aufgeblasen und auf dem anderen fast unter 90° gebogen ist. Die Länge der Röhre a' richtet sich nach der Höhe der Mündung der Ausfluſsröhre c'; die Hauptbedingung dabei ist, daſs die Kniestelle der Röhre a' etwas höher liegt als die Mündung der Röhre c'. Das Ende der Röhre a' muſs aber beim Umdrehen derselben in die punktierte Lage etwas niedriger stehen als die Mündung der Röhre c', wie in der Figur gezeigt ist. Die Länge der Röhre u hängt von ihrer Weite ab, jedenfalls ist sie so zu wählen, daſs, wenn die Röhre mit dem Gummistopfen luftdicht verschlossen ist, die Fl., welche in die Bürette eingegossen wird, den Stopfen nicht erreicht. Die Luft, welche in derselben abgesperrt bleibt, gestattet eine Anfettung des Stopfens ohne Schädigung für die Fl. Die Bürette ist mit einem eingeschliffenen Glasstopfen t' luftdicht verschlossen. Beim Füllen der Bürette muſs man die äuſseren Enden der Röhren a' u. c' schlieſsen. Wenn die Röhre a' in der punktierten Lage steht und der Stöpsel t' gut schlieſst, kann man die Röhren a' und c' öffnen, ohne daſs die Fl. ausflieſsen kann. Sobald aber die Röhre a' soweit um ihre Axe gedreht wird, bis durch dieselbe in die Bürette Luft eintritt, beginnt das Ausflieſsen aus der Bürette.

Die Bürette Fig. 41 wird auf dieselbe Weise gefüllt, wie die beiden vorhergehenden. Die Kniestelle der Eintrittsröhre a'' muſs etwa 1 cm tiefer liegen, als die freie Mündung der Ausfluſsröhre c'', wie die punktierte Linie es andeutet. Das freie Ende der Röhre a'' muſs höher liegen, als dasjenige der Röhre c'' und birnförmig aufgeblasen sein. Die Bürette wird in Thätigkeit versetzt, wenn man sie so weit nach der Seite der Ausfluſsröhre hinneigt, bis die freie Mündung der letzteren niedriger zu liegen kommt, als die Kniestelle der Eintrittsröhre a'', durch welche Luft in die Bürette eintritt. Mit dem Aufstellen der Bürette tritt sie auſser Thätigkeit.

Die Handlichkeit dieser Bürette wird besonders erleichtert, wenn man die Ausfluſsröhre c'' bei m nach der punktierten Richtung durchschneidet und den abgeschnittenen Teil vermittelst eines kurzen Gummischlauches an der Bürette befestigt. Das Schlauchstück zwischen den beiden Teilen muſs etwa 1 cm lang sein. Die Länge der Röhre c'' muſs selbstverständlich den oben erwähnten Bedingungen vollständig entsprechen. In solchem Falle kann die Bürette an einem Stative unbeweglich befestigt werden und durch ein leichtes Niederdrücken der Röhre c'' nach der Richtung der Pfeile x in Thätigkeit gebracht werden. Das Ausflieſsen beginnt sofort, sobald die Mündung der Röhre c'' tiefer liegt, als die Kniestelle der Röhre a'', und hört auf, wenn die Röhre c'' freigelassen wird.

Bei der in Fig. 42 abgebildeten Bürette liegt die Eintrittsröhre a''' etwa 1 cm höher als die freie Mündung der Ausfluſsröhre c'''. Ihr freies Ende ist zugeschmolzen, u. nahe demselben ist sie mit einer kleinen Seitenöffnung d versehen. Über letzterer ist ein Gummiröhrchen r aufgezogen. Die Bürette tritt in Thätigkeit, wenn man den Schlauch an der Seite des Loches mit zwei Fingern etwas auszieht, wodurch die Luft freien Eintritt durch die Öffnung in die Bürette gewinnt. Durch Freilassen des Schlauches hört das Ausflieſsen sofort auf.

Statt des Schlauches r kann man auch einen gewöhnlichen Hahn an die Röhre a''' befestigen, event. durch denselben den Luftzutritt regulieren.

Die beschriebenen Büretten unterscheiden sich von den bis jetzt bekannten auch dadurch, daſs sie während ihrer Funktionierung verschlossen bleiben, so daſs eine zu schnelle Verdunstung leichtflüchtiger Fll. oder in Fll. aufgelöster Gase nicht stattfinden kann. (ChZ. Nr. 50. 882—83.) SACHSSE.

C. Elschner, *Eine neue Bürette.* Im Anschlufs an die Mitteilung von P. N. Raikow (s. vorst. Ref.) erwähnt Vf., dafs man sich mit jeder Quetschhahnbürette eine neue derartige Bürette herstellen kann. Die Spitze einer Mohr'schen Bürette ohne Hahn wird zu einer Ausflufsmündung ausgezogen. Oben ist die Bürette durch einen durchbohrten Stopfen geschlossen, durch welchen ein heberartig gebogenes Glasrohr führt, dessen in die Bürette einmündender Schenkel mit dem Stopfen abschneidet, während der längere Schenkel bis zur Ausflufsspitze der Bürette abwärts reicht u. hier durch Quetschhahn geschlossen ist. Öffnet man den Quetschhahn, so fliefst die Fl. ab. Da Hahn und Ausflufsöffnung nahe zusammen liegen, so ist das Titrieren ebenso einfach wie mit einer Hahnbürette. — Man füllt die Bürette, indem man die Ausflufsspitze durch eine Gummikappe verschliefst, den Stopfen abnimmt u. die Fl. eingiefst. (ChZ. **15**. 917.) Hefelmann.

Max Stuhl, *Wasserstrahl-Luftpumpe.* Der Apparat (Fig. 43) arbeitet schon mit einem Wasserdruck von 1 Atmosphäre und verbraucht weniger W. als die üblichen Wasserstrahlgebläse. Benutzt man den Apparat als Gebläse, so verbindet man das Luftausströmungsrohr *d* mittels Schlauch mit einer Gebläselampe u. öffnet langsam den Wasserzuleitungshahn. Beim Evakuieren entfernt man den Schlauch von *d* und verbindet ihn mit dem Saugrohr *c* und den zu evakuiere nden Gefäfsen, dann schliefst man *d* mittels einer Gummikappe u. öffnet den Wasserhahn. Die Saugkraft beträgt bis 2 mm. — Bezugsquelle: Max Stuhl, Berlin NW.; Preis 13,5 M. (ZAng. 1891. 449—50.) Hefelmann.

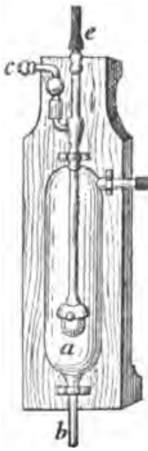


Fig. 43.

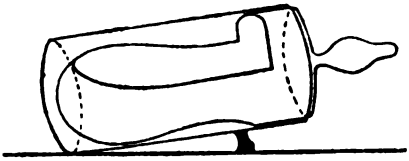


Fig. 44.

Carl Mangold, *Neues Wägefläschchen.* Bei den gewöhnlichen Wägefläschchen adhärieren an dem eingeschliffenen Rande Teilchen feingepulverter Substanzen, welche beim Hineindrücken des Stöpsels herausgeprefst werden. Nebenstehende Form (Fig. 44) vermeidet diese Fehlerquelle. Der Stöpsel des auf Füfschen ruhenden Fläschchens nimmt die Substanz auf, welche mit der Einreibungsstelle nicht in Berührung kommt. Beim Trocknen einer Substanz wird dasselbe in den Trockenschrank gelegt und der Deckel ein wenig herausgezogen. Weil die Substanz flach liegt, findet das Trocknen rascher statt. — Bezugsquelle: E. W. Rohrbeck's Nachf., Wien. (ZAng. 1891. 441. Wien. Techn. Hochsch.) Hefelmann.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. Brown, *Rolle des Kations in Volta'schen Ketten.* Es wurden die elektromotorischen Kräfte von galvanischen Kombinationen aus Metallen u. Lösungen von Halogenverbb. direkt gemessen u. aus der Wärmetönung der betreffenden chemischen Prozesse berechnet; es ergab sich in einigen Fällen annähernde Übereinstimmung,

wenn man das Kation als elektromotorisch unwirksam ansieht, d. h. die Verbindungswärme des Haloidkations mit der positiven Platte vernachlässigt. (? D. Ref.) Die Chloride von Jod u. Brom werden in wss. Lsg., entsprechend ihren kleinen Bildungswärmen durch geringe elektromotorische Kräfte zerlegt; die mit ihrem kombinierten Elemente sollen sich nicht polarisieren. — Trockener Chlorjod ist ein guter (elektrolytischer) Leiter, nicht aber das ihm chemisch verwandte Bromjod. Die Chloride von Phosphor u. Schwefel u. einige ihrer Doppelsalze sind keine Elektrolyte (PMg. [5.] **31.** 449—64. Juni.) NERNST.

Berthelot, *Die Explosionswelle, die für eine Explosion charakteristischen Gröfsen und die Fortpflanzungsgeschwindigkeit derselben.* (An. [6.] **23.** 485—503. August. — C. **91.** I. 565.) SACHSSE.

Berthelot, *Beziehungen zwischen der Volumänderung, der Stabilität chemischer Verbindungen und der Reaktionswärme.* (An. [6.] **23.** 503—7. August. — C. **91.** I. 956.) SACHSSE.

J. F. Eykman, *Das kryoskopische Verhalten wässeriger Rohrzuckerlösungen.* TRAUBE hat kürzlich (**91.** II. 6) eine Abhandlung veröffentlicht, worin er sich gegen die Dissociationshypothese wendet und experimentelle Beobachtungen über die Gefrierpunkte wss. Rohrzuckerlsgg. anführt, welche den neueren Theorien der Lsgg. ihren grundsätzlichen Boden zu entnehmen scheinen. Vf. hat nun diese Versuche wiederholt, ohne ein Ansteigen der Depressionskonstante von ca. 9% ab, wie bei den TRAUBE'schen Verss., beobachten zu können. Die Zahlen verlaufen völlig normal und nehmen im Gegenteil mit steigender Verdünnung um einen geringen Betrag regelmäfsig ab. (B. **24.** 1783—85. 22/6. Amsterdam.) SACHSSE.

Ernst Pieszczek, *Zur Vermeidung des Siedeverzuges.* Man senkt in die Fl. ein einseitig zugeschm. Glasröhrchen von 5—8 cm Länge und 5—10 mm Weite mit dem offenen scharfrandigen Ende nach unten ein. In das verschlossene Ende des Röhrchens schm. man zweckmäfsig einen kürzeren oder längeren, in eine Öse endenden Pt-Draht ein, der zur Verlängerung des Röhrchens, sowie zum Einsenken u. Herausnehmen desselben dient. Das Röhrchen lehne fast vertikal stehend an der Gefäfswandung. — Das Sieden geht vornehmlich von der Öffnung des Röhrchens aus und ruhig von statten, selbst bei Ggw. suspendierter Stoffe, $BaSO_4$, $PbSO_4$ u. dgl. Das Verf. soll bei der Dest. der Butterfettsäuren nach REICHERT-WOLLNY gute Dienste leisten. (Die einfachere Vorrichtung von E. BECKMANN [**91.** I. 110*] scheint Vf. unbekannt zu sein.) (ChZ. **15.** 1126.) HEFELMANN.

H. O. G. Ellinger, *Der Konzentrationsgrad von Lösungen bestimmt durch das Brechungsvermögen.* Das Oleorefraktometer von AMAGAT u. JEAN (**89.** II. 943) ist für geringe Veränderungen im Brechungsvermögen von Lsgg. sehr empfindlich, und läfst sich deshalb sehr gut zur Bestimmung des Gehaltes von manchen Lsgg. aus dem Brechungsvermögen benutzen. Der Apparat von AMAGAT u. JEAN besteht aus Kollimatorrohr u. Fernrohr, deren Axen in einer Linie liegen, u. einem dazwischen befindlichen planparallelen Behälter, in welchem sich ein hohes Prisma befindet. Ist der Behälter u. das Prisma mit der gleichen Fl. gefüllt, so geht das Licht ungebrochen hindurch u. man beobachtet das Bild eines Schiebers mit senkrechter scharfer Kante, durch welchen das Gesichtsfeld in zwei scharf getrennte Teile, einen hellen u. einen dunkeln, zerlegt wird. Ist der Brechungsindex der beiden Fll. in dem planparallelen Behälter u. dem Prisma verschieden, so verschiebt sich die Grenze der beiden Teile des Gesichtsfeldes nach links oder rechts, u. die Verschiebung kann an einer Skala abgelesen werden. Der Vf. hat für die Lsgg. zahlreicher Salze u. von Zucker, Dextrin u. Gummi die Verschiebung auf der Skala berechnet, die einen Gehalt von 1‰ entspricht; die Verschiebung ist mit Ausnahme der äufsersten Enden der Skala dem

Gehalte proportional. Die nach dieser Tabelle berechneten Gehalte stimmen mit den wirklichen meist noch in der zweiten, immer in der ersten Dezimale der Prozente überein. (Jpr. [2.] **44.** 153—57. Kopenhagen.) Bodländer.

H. M. Vernon, *Über die Ermittelung der Molekulargewichte von Flüssigkeiten aus ihren Siedepunkten.* Um für reine Fll., die nicht in anderen gelöst sind, das Molekulargewicht bestimmen zu können, geht der Vf. von den Regelmäſsigkeiten aus, die die Siedepunkte organischer Körper zeigen. Namentlich wird die Beobachtung benutzt, daſs eine Erhöhung des Molekulargewichtes den Siedepunkt steigert, eine Verdoppelung um etwa 100°. So hat C_2H_4 K. —105°, C_4H_8 K. —5°, C_8H_{16} K. 126°, $C_{16}H_{32}$ K. 274°. Die Fluſssäure sd. im Vergleiche mit den anderen Halogenwasserstoffen 140° höher, als dem niedrigen Molekulargewichte von HFl entspricht; es ist deshalb wahrscheinlich, daſs ihr eine gröſsere Formel als H_2Fl_2 zukommt, wahrscheinlich H_4Fl_4, welches auch die von Thorpe u. Hambly (**89.** I. 802) aus der DD. berechnete Molekulargröſse ist. Das W. sollte K. —110° besitzen, weil ein Ersatz von Schwefel durch Sauerstoff in vielen organischen Verbb. den K. um 50° herabdrückt u. H_2S K. —61,8° besitzt. Da der wirkliche K. von W. 200° höher ist, so ist die wahrscheinliche Formel für das flüssige W. $(H_2O)_4$. Ähnliche Überlegungen ergeben für die Sauerstoffverbb. des Chlors im flüssigen Zustande das normale Molekulargewicht, für Schwefel die Formel $(S_2)_6$, für H_2SO_4 das vierfache Molekulargewicht, für die Stickoxyde normale Formeln, für die Halogenverbb. von Phosphor, Arsen, Silicium, Kohlenstoff ebenfalls normale Formeln, für Zinnchlorür die Formel $(SnCl_2)_4$ oder eine gröſsere, für Blausäure die Formel $(HCN)_2$ etc. Alle Körper, welche Hydroxylgruppen enthalten, also Alkohole u. Säuren, besitzen das Doppelte des normalen Molekulargewichtes. Als Gründe hierfür werden angeführt, daſs die Sulfhydryl enthaltenden Verbb. um ca. 30° niedriger sieden, als die entsprechenden Hydroxylverbb., während sonst ein Ersatz von O durch S K. um 40—50° erhöht, daſs die meisten Äther der Hydroxylverbb. niedriger sieden als diese selbst, während die Ä. der Sulfhydrylverbb. höher sd. als diese, daſs auch ein Ersatz des Hydroxylwasserstoffes durch Säureradikale den K. erniedrigt, während man eine Erhöhung erwarten sollte, wenn nicht das Doppelmolekül der Hydroxylverbb. dabei in zwei einfache zerlegt würde, daſs für Essigsäure u. Ameisensäure auch im gasförmigen Zustande das doppelte Molekulargewicht erwiesen ist, u. daſs einige die Äthylgruppe, aber keine Hydroxylgruppe enthaltende Verbb. von annähernd gleichem K., wie Äthylalkohol, ein weit gröſseres Molekulargewicht besitzen, als der einfachen Formel C_2H_6O entspricht. Auch die anorganischen Hydroxylverbb. besitzen wahrscheinlich im flüssigen Zustande das Doppelte des normalen Molekulargewichtes; denn ein Ersatz des Hydroxylwasserstoffes durch Alkylgruppen erniedrigt K., statt ihn zu erhöhen. Die Chlorsulfonsäure hat also das Doppelte des normalen Molekulargewichtes, die Moleküle der H_2SO_4 aber sind etwa doppelt so groſs, wie die der Chlorsulfonsäure, was aus dem weit höheren K. der ersteren hervorgeht, da ein Ersatz von Cl durch OH den K. der Chlorsulfonsäure nur um 88° von 158° auf 246° erhöhen sollte, während K. der H_2SO_4 338° ist. Von den N-haltigen Verbb. haben die Monamine u. Diamine wahrscheinlich normale Molekulargröſsen im flüssigen Zustande, die Imidoverbb. wahrscheinlich abnorme. — Der Vf. erkennt, daſs seine Schlüsse nicht bindend sind, glaubt aber, daſs ihnen einige Wahrscheinlichkeit auf diesem sonst der Berechnung nicht zugänglichen Gebiete zukomme. (ChN. **64.** 54—58.) Bodländer.

Metachemie. Unter diesem Namen werden die Spekulationen von Mills (**91.** II. 332) verspottet, der annimmt, daſs die Zus. verschiedener Kohlensorten immer durch eine Formel ausgedrückt wird, in der Multipla von C_2 vorkommen. Das sind nur rechnerische Kunststücke, u. die als Beispiel herausgegriffenen Analysen einer Kohlesorte stimmen weit besser für die Formel $C_{20}H_{14}O$ als für $C_{18}H_{12}O$. Auch die Gleich-

ungen, nach welchen bei der trockenen Destillation sich die Kohlen in Gas, Teer u. Koks zers., haben keinen realen Wert. (ChN. **64.** 59—60.) BODLÄNDER.

Harold B. Dixon, *Die Geschwindigkeit der Explosionen in Gasen.* Im Anschlusse an die Verss. von BERTHELOT (**91.** I. 565) hat der Vf. die Geschwindigkeit der Explosionswelle in den Gasgemischen $H_2 + O$, $H_2 + N_2O$, $CH_4 + O_4$, $C_2H_4 + O_6$, $C_2H_2 + O_5$, $C_2H_2 + O_4$ ermittelt u. dieselbe in naher Übereinstimmung mit BERTHELOT zu resp. 2821, 2305, 2322, 2364, 2391, 2321 Metern in der Sekunde festgestellt. Die Formel, nach der BERTHELOT die Geschwindigkeit der Explosionswelle berechnet, führt zu Ergebnissen, die von der Beobachtung abweichen bei den Gemischen von CO mit Sauerstoff oder Stickoxydul, u. dies steht in Übereinstimmung mit der vom Vf. früher gefundenen Thatsache, daſs die Oxydation nur indirekt mit Hilfe von Wasserdampf stattfindet. Die Geschwindigkeit der Explosion nahm auf Zufügung von Wasserdampf zu u. erreichte bei 5—6% H_2O ihr Maximum. Wird elektrolytisches Knallgas mit einem Überschusse von Wasserstoff vermischt, so steigt die Geschwindigkeit der Explosion; bei einem Überschusse von Sauerstoff sinkt sie, u. etwas weniger stark sinkt sie, wenn an Stelle des überschüssigen Sauerstoffes Stickstoff beigemengt wird. Der Vf. schlieſst daraus, daſs das beigemengte Gas, welches proportional seinem Volum u. seiner D. die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Welle verringert, für die Rk., von der die Fortpflanzungsgeschwindigkeit abhängt, inaktiv ist, und, wenn überhaupt, nur in sekundäre Rk. mit dem Gasgemenge nach der Explosion tritt. Es ist dadurch ein Mittel gegeben, zu prüfen, welche Rkk. in einem Gasgemenge primär, welche sekundär sind; nur die ersteren bestimmen die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosionswelle. Wenn z. B. gasförmiger Kohlenstoff als Grubengas, Äthylen oder Cyan mit Sauerstoff zuerst zu CO verbrennt, und wenn erst sekundär dieser mit dem Überschusse an Sauerstoff sich zu CO_2 vereinigt, so ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Welle eine andere, als wenn die Bild. von CO_2 die primäre Rk. wäre. Ist die Explosionsgeschwindigkeit für die drei Gase, wenn sie mit der zur Erzeugung von CO gerade genügenden Menge Sauerstoff gemischt sind = 100, so müſste sie, wenn die Gase mit der zur Erzeugung von CO_2 nötigen Menge Sauerstoff gemischt sind u. die primäre Rk. die Bildung von CO_2 ist, auf resp. 104, 103, 107 steigen, oder, wenn die Bild. von CO das primäre ist u. der Überschuſs von Sauerstoff zunächst nur verdünnend wirkt, müſste die Explosionsgeschwindigkeit sinken auf 92, 88, 87. Die direkte Beobachtung ergab 94, 92, 84 für resp. Grubengas, Äthylen u. Cyan, also Zahlen, die die Ansicht unterstützen, daſs der Kohlenstoff zuerst zu Kohlenoxyd verbrennt. Bestätigt wird dieses Ergebnis noch dadurch, daſs ein Ersatz von dem bei der Verbrennung des Kohlenstoffes der drei Gase zu CO überschüssigem Sauerstoff durch Stickstoff die Explosionsgeschwindigkeit etwas weniger vermindert, daſs also der das CO zu CO_2 oxydierende Sauerstoff erst sekundär einwirkt u. primär ebenso wenig zur Wirkung kommt, wie der zu dem Gasgemenge $H_2 + O$ gefügte überschüssige Sauerstoff.

Der Vf. fand ferner, daſs die Explosionsgeschwindigkeiten des Cyans und der Kohlenwasserstoffe bei der Verbrennung des C zu CO gröſser sind als die berechneten; dasselbe gilt für die Explosion von Knallgas mit einem Überschusse von Sauerstoff oder Wasserstoff; sind die Gase in äquivalenten Mengen vorhanden, so sind die Explosionsgeschwindigkeiten allerdings geringer u. stimmen mit der Formel von BERTHELOT besser, aber nur infolge von sekundären Rkk., wie Zers. des Dampfes bei hoher Temperatur etc. Gute Übereinstimmung der bei Ausschlieſsung von Dissociation gefundenen Zahlen mit den berechneten ergiebt sich, wenn in der Formel die spez. Wärme der Gase bei konstantem Volum statt bei konstantem Druck, wenn ferner als Dichte der Gase nicht die nach der Explosion, sondern die mittlere vor u. nach der Explosion angenommen wird, u. wenn endlich eine Korrektion für die Veränderung des Volums der Gase durch die Rk. angebracht wird. Die nach der

modifizierten Formel berechneten Geschwindigkeiten stimmen mit den gefundenen überein bei der Explosion von Cyan mit Sauerstoff, Stickoxyd oder Stickoxydul, wenn der C zu CO verbrennt, bei der Explosion von Knallgas mit einem Überschusse von Wasserstoff, Sauerstoff oder bei Ggw. von Stickstoff, bei der Explosion von Äthylen u. Acetylen mit Sauerstoff, u. einem grofsen Überschusse von Stickstoff, u. bei der Explosion von Chlor u. Wasserstoff bei Überschufs des letzteren.

Die Explosionswelle ist, so schliefst der Vf. in Übereinstimmung mit BERTHELOT, für jedes Gasgemisch eine spez. Konstante; die Geschwindigkeit der Explosion hängt nur von der primären Rk. ab, u. es besteht ein Zusammenhang zwischen ihr u. der Geschwindigkeit der Gasmoleküle. (Royal Instit. of Great Britain [12/7.*]; ChN. **64**. 70—73. Manchester. OWEN's College.) BODLÄNDER.

Berthelot und **Matignon**, *Verbrennungswärme und Bildungswärme chlorierter Verbindungen.* (An. [6.] **23**. 507—38. August. — C. **91**. II. 11.) SACHSSE.

Berthelot und **Matignon**, *Thermische Untersuchungen über die Camphenreihe.* (An. [6.] **23**. 538—63. August. — C. **91**. II. 106.) SACHSSE.

Berthelot, *Calorimetrische Untersuchungen.* (An. [6.] **23**. 563—70. August. — C. **91**. I. 955.) SACHSSE.

Berthelot und **Moissan**, *Verbindungswärme des Fluors mit Wasserstoff.* Vff. fanden folgende Werte:

H + FGas = HFGas . . . . +38,9 Cal.
H + FWasser = HF gelöst . . . . . . +50,4 „

Zur Bestimmung dieser Werte versuchten Vff. zunächst die Einw. des Fluors auf Jodkalium zu verwerten, stiefsen aber dabei auf verschiedene Schwierigkeiten. Unter anderem wird das Jod dabei nicht frei abgeschieden, sondern es bildet sich eine schlecht bekannte Verb., z. B. eine solche zwischen Jod u. Fluor oder eine andere. Auch eine gewisse Menge Sauerstoff wird dabei entwickelt. Die Einw. des Fluors auf W. ist ebenfalls nicht verwertbar, weil sich dabei Ozon in grofser Menge bildet, welches bei seiner Bildung Wärme absorbiert. Als einziges genügendes Verfahren fanden Vff. die Einw. des Fluors auf eine titrierte Lsg. von Kaliumsulfit mit überschüssigem Alkali, wobei sich Kaliumsulfat und Fluorkalium bildet. Um die Menge des absorbierten Fluors zu bestimmen, macht man nach dem Vers. die Fl. mit HCl sauer und titriert die schweflige Säure mit Jod. Die oben gegebenen Bildungswärmen für Fluorwasserstoff sind gröfser als die Bildungswärmen aller anderen Wasserstoffverbindungen, woraus sich die Überlegenheit des Fluors über andere Elemente erklärt. (An. [6.] **23**. 570—74. August.) SACHSSE.

Berthelot u. **Matignon**, *Bildungs- und Verbrennungswärme der Nitrobenzole.* Die Bildungswärme der Nitrobenzole ist von BERTHELOT vor 20 Jahren bestimmt

	Dinitrobenzol, $C_6H_4(NO_2)_2$			Trinitrobenzol, $C_6H_3(NO_2)_3$	
	o-Verb. F. 115,8° + Cal.	m-Verb. + Cal.	p-Verb. F. 172,1° + Cal.	symm. 1, 3, 5 F. 121° + Cal.	unsymm. 1, 2, 4 + Cal.
Verbrennungswärme	704,6 703,5	698,1 697,0	696,5 695,4	665,9 663,8	680,6 678,5
Bildungswärme:					
aus den Elementen	0,5	6,8	8,4	5,5	—9,2
aus Salpetersäure	58,3	64,8	66,4	90,9	76,2

worden, wobei eine fast konstante Zahl für die allgemeine Rk. mit verschiedenen Verbb. (Nitrobenzol, Nitrobenzoësäure etc.) gefunden wurde:

$$RH + NO_3H = RNO_2 + H_2O \qquad +36 \text{ Cal. ungefähr.}$$

TROOST hat seitdem mit Toluol und Naphtalin und SARRAU und VIEILLE mit Pikrinsäure fast dieselbe Zahl erhalten. Vff. haben jetzt vorstehende Zahlen (siehe Tabelle auf S. 526) erhalten.

Die erste Querreihe der Verbrennungswärmen in vorstehender Tabelle giebt die Calorien bei konstantem Volum, die zweite bei konstantem Drucke. Die Bildungswärme aus Salpetersäure bezieht sich auf die Gleichung:

$$C_6H_6 \text{ flüssig} + 2HNO_3 \text{ flüssig} = C_6H_4(NO_2)_2 \text{ fest} + 2H_2O \text{ flüssig.}$$

Es folgt aus diesen Zahlen, dafs die Verbrennungswärmen der drei Nitrobenzole sich sehr nahe liegen, dafs aber doch ein Unterschied von über 1% vorhanden, und dafs die o-Verb. die höchsten Zahlen giebt. Die Werte der Bildungswärmen aus den Elementen liegen für die Dinitroverbb. zwischen 0,5 und 8,4, die p-Verb. entwickelt die meiste Wärme. Zwischen den beiden Trinitroverbb. sind die Unterschiede in der Verbrennungswärme noch beträchtlicher, und die Bildungswärmen schwanken zwischen +5,5 bis —9 Cal. Für festes Benzol ist, wie Vf. erinnert, die Bildungswärme —0,9 Cal.

Die Substitutionswärmen sind deutlich verschieden, nämlich für jedes einwirkende HNO_3:

Mononitrobenzol .	+36 Cal.	p-Dinitrobenzol . .	33,2 × 2 Cal.
o-Dinitrobenzol .	+29,1 × 2 Cal.	Trinitrobenzol 1, 3, 5	30,3 × 3 „
m- „ .	+32,4 × 2 „	„ 1, 2, 4	25,4 × 3 „

Die durch dieselbe Rk. entwickelte Wärme wird um so kleiner, je öfter sie sich wiederholt.

Die Bildungswärmen der Nitrobenzole aus den Elementen sind untereinander und selbst von der des Benzols nicht sehr verschieden. Sei für die allgemeine Bildungsgleichung, $RH + HNO_3 = RNO_2 + H_2O$ die Bildungswärme der Verb. RH aus den Elementen mit F bezeichnet, die Bildungswärme der Salpetersäure = +41,6 Cal., und sei Q die bei der Rk. zwischen beiden entwickelte Wärme, endlich X die Bildungswärme der Nitroverb. aus den Elementen und +69 die des W., so hat man:

$$X = F + (41{,}6 + Q) - 69.$$

Ist $Q = +36$ (Bildungswärme des Nitrobenzols s. o.), so übersteigt X das F um +7,6, fällt Q auf +32, +30 und selbst auf +25, so wird $X > F = +3{,}6$, $+2{,}6$ und selbst negativ —2,4. Nachdem somit die Annäherung zwischen der Bildungswärme des Nitrokörpers und seiner Muttersubstanz festgestellt ist, so folgt daraus der wichtige Schlufs, dafs der in die Nitroverb. eingegangene Sauerstoff ungefähr dieselbe Wärmemenge entwickeln wird, als ob er freier Sauerstoff wäre, wenn er dazu benutzt wird, eine seinem Gewicht proportionale Menge der Verb. vollständig zu verbrennen. 16 g freier Sauerstoff werden bei Verbrennung einer entsprechenden Menge Benzol +43 Cal. entwickeln, mit Mononitrobenzol +49 Cal., mit den Dinitrobenzolen im Mittel +58 Cal. und mit den Trinitrobenzolen im Mittel +61 Cal., d. h. etwa die Hälfte mehr als mit dem Benzol. Die Wirkung bei der Verbrennung mit Sauerstoff steigt also in dem Mafse, als die Nitrierung vorgeschritten ist. Giebt man zu, dafs die Wirkung des in den Nitroverbb. schon gebundenen Sauerstoffs eine ähnliche ist, so werden die explosiven Eigenschaften dieser Verbb. sich mehr und mehr steigern, nicht allein, weil die Menge des O darin wächst, sondern auch, weil die dabei auftretende Energie für dasselbe Gewicht Sauerstoff mit dem Fortschreiten der Nitrierung gleichermafsen wächst. (Cr. **113**. 246—49. [3/8*.].) SACHSSE.

J. G. Mac Gregor, *Über einige Vorlesungsversuche zur Erläuterung der Eigenschaften von Salzlösungen.* Sehr verd. Natronlauge nimmt ein geringeres Volum ein, als das in ihr enthaltene W. Um dies zu zeigen, bringt man in einen mit W. bis zur Marke gefüllten Maſskolben etwas gepulvertes Ätznatron, am besten in einem Gazebeutel; die Fl. steigt zuerst über die Marke u. sinkt, je mehr sich das Pulver löst, bis unter die Marke. Man muſs sorgen, daſs sich nicht konz. Lsg. am Boden sammelt, sondern daſs sich das Ätznatron möglichst gleichmäſsig in der Fl. verteilt. — Temperaturerhöhung einer Lsg. übt nach des Vfs. Anschauung auf die Absorption des Lichtes den nämlichen Einfluſs, wie Erhöhung der Konzentration. Dies kann man erkennen, wenn man in einem dünnwandigen Glase eine konz. purpurblaue Lsg. von $CoCl_2$ oder eine orangerote von $FeCl_3$ mit einer verdünnten roten, resp. gelben Lsg. derselben Salze überschichtet u. dann beide Lsgg. erwärmt. Die unteren Schichten nehmen dabei eine intensivere Färbung an als vorher, die oberen erhalten die Färbung, die vorher die unteren Schichten gehabt hatten. — Um zu demonstrieren, daſs eine übersättigte Lsg. von Natriumsulfat noch wasserfreies Na_2SO_4 aufzunehmen im stande ist, bringt man etwas davon, fein gepulvert, auf die Oberfläche der Lsg. Das Pulver sinkt langsam zu Boden u. hinterläſst Schlieren in der Lsg., indem es sich auflöst. Ist das trockene Natriumsulfat nicht fein gepulvert, so nimmt es, ehe es sich löst, W. aus der Lsg. auf u. verwandelt sich in das Hydrat, wodurch plötzliche Krystallisation zu Stande kommt. — Die von Alexejew erkannte Thatsache, daſs Fll., die sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht in allen Verhältnissen mischen, dies bei erhöhter Temperatur thun, läſst sich am besten an Gemischen von Carbolsäure u. W. darthun, für die die „kritische Temperatur“ 69° ist. Man bringt die beiden Fll. in ein Reagensglas, erwärmt dieses durch Eintauchen in h. W., wobei völlige Auflösung eintritt, u. entmischt wieder durch Eintauchen in k. W. (Trans. of the Nova-Scotian Inst. of Sc. 1890—91; ChN. **64**. 77—79. Halifax. Nova-Scotia.)

Bodländer.

Anorganische Chemie.

F. L. Perrot, *Krystallographische Notiz über die Doppelsulfate des Rubidiums vom Typus $R^{II}SO_4.Rb_2SO_4.6H_2O$. Mit einer Tafel.* Die Krystalle sämtlicher Salze, über deren goniometrische Verhältnisse die unten gegebene Tabelle die Hauptdaten enthält, sind monoklin u. meist nach 001 tafelförmig, seltener prismatisch nach 110. Nur das Eisen- u. Kadmiumdoppelsalz weicht insofern ab, als die Krystalle nach $20\bar{1}$ tafelförmig sind.

$R^{II}SO_4.Rb_2SO_4.6H_2O$	a : b : c	ac	D.
R^{II} = Mg	0,741 954 : 1 : 0,496 665	106° 2′ 19″	2,41
R^{II} = Mn	0,739 544 : 1 : 0,495 155	105° 52′ 47″	2,49
R^{II} = Fe	0,735 948 : 1 : 0,494 860	105° 27′ 3″	2,50
R^{II} = Ni	0,738 102 : 1 : 0,495 500	106° 10′ 19″	2,56
R^{II} = Co	0,738 986 : 1 : 0,494 805	106° 2′ 15″	2,56
R^{II} = Cu	0,750 148 : 1 : 0,499 957	105° 24′ 18″	2,58
R^{II} = Zn	0,738 426 : 1 : 0,500 095	106° 4′ 25″	2,59
R^{II} = Cd	0,738 670 : 1 : 0,493 415	106° 4′ 31″	2,71

(AGen. **25**. 669—79. Jun. [Febr. — Apr.]. Genf. Min. Lab. d. Univ.) Nies.

A. Fock, *Über die Krystallformen des tetra- und des pentathionsauren Kaliums. Mit 3 Holzschnitten. 1. Tetrathionsaures Kalium*, $K_2S_4O_6$. Die monoklinen, durch 100 tafelförmigen Krystalle werden als erstmaliger Nachweis der „hemiëdrischen Gruppe“ im genannten Systeme im Gegensatze zu der gewöhnlich vorkommenden „hemimorphen Gruppe“ gedeutet u. sind an dem einen Ende der Vertikalaxe durch

001, am anderen durch 133, gewöhnlich noch durch $\bar{1}11$ u. 111 begrenzt. Die Messungen führen zu a : b : c = 0,9307 : 1 : 1,26664; ac = 75° 44′. Die von RAMMELSBERG als pentathions. Kalium beschriebenen Krystalle sind nach dem Vf. vielmehr tetrathions. Kalium; übrigens sind dieselben nach RAMMELSBERG's Angaben u. Abbildungen holoëdrisch.

2. *Pentathionsaures Kalium*, $2K_2S_5O_6 + 3H_2O$, bildet rhombische Krystalle, meist prismatisch nach c, mitunter dick tafelförmig nach 010 mit a : b : c = 0,4564 : 1 : 0,3051. (ZKr. **19**. 236—40. 24/7. Berlin.) NIES.

O. Frölich, *Über das Ozon.* Vf. hat die SIEMENS'sche Ozonröhre nach BERTHELOT zunächst in der Weise modifiziert, daſs die Metallbelege wegfallen; er hat die innere Röhre mit W. gefüllt und die äuſsere in ein Gefäſs mit angesäuertem W. eingesetzt. Um die einzelnen Teile des App. zugänglicher u. auswechselbar zu machen, wurde die innere Röhre mittels paraffinierter Korkstopfen oder mittels dichten Glasschliffes eingesetzt. Endlich ersetzte Vf. die innere Röhre aus Glas durch eine solche aus Al, Sn u. dgl., und die äuſsere durch eine Röhre aus Celluloid, Wachspapier oder einem anderen Dielektrikum, welches als leitende Fläche auſsen einen Stanniolbelag erhält. Zur Abkühlung wird durch die so gefertigten Röhren ein Strom k. W. geleitet. 10 Röhren, zu einer Batterie vereinigt, benötigen zum Betriebe 1 HP. und liefern 1,2 mg Ozon pro Sekunde oder 4,3 g pro Stunde. Die Bildung des Ozons beginnt bei einer Spannung von ca. 5000 Volt u. nimmt mit der Spannung zu, bis dieselbe so groſs wird, daſs ihr kein Dielektrikum widersteht. Da die gute Ozonbildung auch von der Anzahl der Stromstöſse in der Zeiteinheit abhängig ist, hat Vf. den NEEF'schen Hammer durch einen rotierenden Kommutator ersetzt, der eine Regulierung der Stromstöſse gestattet. Für kleinere Betriebe erwies sich ein unterbrochener Gleichstrom, für gröſsere ein Wechselstrom zur Ozondarst. am geeignetsten. — Betreffs der technischen Verwendung des Ozons glaubt Vf., daſs die bleibende Wirkung desselben vorläufig noch nicht praktisch verwertbar ist, wohl aber die physiologische Wirkung des Ozons. Auf Tiere wirkt es sehr energisch, auf Pflanzen so gut wie gar nicht ein. Regenwürmer werden z. B. durch einen Strom Ozon augenblicklich getötet. Vielleicht ist Ozon ein geeignetes Mittel zur Bekämpfung der Phylloxera. Auf die desinfizierende Einw. des Ozons auf Trinkwässer wird hingewiesen. Verss., Ozon durch W. zu fixieren, miſslangen, brauchbare Resultate lieferte aber die Kompression ozonisierter Luft auf 9 Atmosphären. (Prometheus **2**. 625—28. [27/5*. Berlin, Elektrotechn. Ver.].) HEFELMANN.

A. Leduc, *Die Ausdehnung des Phosphors und seine Volumänderung beim Schmelzpunkte.* Man weiſs, daſs die Körper beim Schmelzen ihr Volum ändern, aber man hat noch nicht allgemein festgestellt, ob diese Volumänderung eine plötzliche oder allmähliche ist. Vf. hat gefunden, daſs die Ausdehnung des Phosphors bis zum F. 44,1° fast regelmäſsig ist, daſs aber hier, ohne daſs die Temperatur wahrnehmbar sich ändert, eine plötzliche Volumänderung erfolgt, was mit den von KOPP erhaltenen Resultaten in Übereinstimmung steht. Vf. fand das Verhältnis zwischen dem Volum des Phosphors im flüssigen und festen Zustande beim F. gleich 1,0345, die von KOPP erhaltene Zahl 1,0343 ist nahezu dieselbe. Die Ausdehnungskoeffizienten sind für festen Phosphor 0,000 372 zwischen 0 und 44,1° und 0,000 56 für flüssigen Phosphor zwischen 50 und 26°, bei welcher letzteren Temperatur der geschmolzene Phosphor wieder fest wird, bezogen auf Phosphor von 0°. (Cr. **113**. 259—61. [3/8.*].) SACHSSE.

H. N. Warren, *Notiz über das mächtige Reduktionsvermögen des Siliciums.* Das metallische Silicium, welches für sich sehr schwer oxydiert wird, entzieht sehr leicht den meisten Metalloxyden ihren Sauerstoff, u. der Überschuſs des Siliciums bildet mit den Metallen Legierungen. Aus Silberoxyd u. Silicium entsteht eine sehr

schwer schmelzbare Silberlegierung mit 40% Si. Chromoxyd, Wolfram- u. Molybdänoxyd werden leicht reduziert. Ein Gemisch aus gleichen Teilen Silicium, Aluminium u. Glätte explodiert bei der Erhitzung mit gröfster Mächtigkeit, u. vielleicht stärker als Knallsilber, indem selbst gufseiserne Gefäfse zerschmettert werden. Eine kleine Menge auf einem Ziegelsteine mit der Lötrohrflamme erhitzt, schmilzt und explodiert bald darauf mit heller Flamme u. unter Ausstofsung von viel Dampf. In der Unterlage entstehen durch die Explosion wie durch die von Chlorstickstoff grofse Löcher. (ChN. **64**. 75.) Bodländer.

Paul Sabatier, *Über Siliciumselenid.* Die Verb. wurde durch Erhitzen von krystallisiertem Silicium in einem Selenwasserstoffstrome auf Rotglut erhalten. Es ist eine harte, fast metallische Masse, die nicht verflüchtigt werden konnte u. die Zus. $SiSe_2$ hat; sie ähnelt sehr dem Borselen (**91**. I. 1050), wird aber weniger leicht als dieses zersetzt. Durch W. entsteht Selenwasserstoff u. gelatinöse Kieselsäure, die einen Teil des Körpers vor der Zers. schützt, Kalilauge bewirkt die nämliche Zers., aber vollkommener, weil sie die Kieselsäure auflöst. Bei Erhitzung in einem Luft- oder Sauerstoffstrome erfolgt die Röstung unter Bildung von SiO_2, SeO_2 u. Selen nur oberflächlich. (Cr. **113**. 132—33. [20/7.*].) Bodländer.

J. J. Sudborough, *Einwirkung von Nitrosylchlorid auf Metalle.* Die Metalle wurden als feines Pulver oder als dünnes Blech in einer Röhre in eine Kältemischung gebracht u. Nitrosylchlorid wurde darauf kondensiert (vgl. **91**. I. 132 u. 490). Von den untersuchten Metallen wurde Magnesium weder in der Kälte, noch bei 100° (unter Druck) von dem flüssigen Nitrosylchlorid angegriffen, Mangan u. Nickel nur langsam bei mehrtägiger Erhitzung auf 100°. Silber wird etwas angegriffen, aber die entstehende Schicht von AgCl schützt das übrige Metall. Kadmium, Blei, Thallium, Kupfer, Gold und Platin werden bei mehrtägiger Erhitzung auf 100° angegriffen. Zink, Quecksilber, Aluminium, Eisen, Zinn, Antimon, Wismut u. Arsenik reagieren schon in der Kälte leicht mit Nitrosylchlorid. Bei gewöhnlicher Temperatur existenzfähig sind die folgenden Doppelverbb. des Nitrosylchlorides mit den Metallchloriden:

Formel	Farbe	Eigenschaften
$ZnCl_2.NOCl$	citronengelb	unbeständig
$TlCl.TlCl_3.2NOCl$	crêmegelb	beständig, zersetzt sich bei starker Erhitzung
$Cu_2Cl_2.2NOCl$	schwarz	unbeständig, entwickelt NO u. bildet $CuCl_2$
$FeCl_3.NOCl$	goldbraun	sehr beständig, bei niederer Temperatur flüchtig
$SnCl_4.2NOCl$	dunkelgelb	beständig, sublimiert bei Erhitzung
$(SbCl_5)_2.5NOCl$	citronengelb	beständig, sublimiert bei Erhitzung
$BiCl_3.NOCl$	orangegelb	unbeständig
$AuCl_3.NOCl$	dunkelorange	beständig, zersetzt sich bei sehr starker Erhitzung
$PtCl_4.2NOCl$	goldbraun	beständig, zersetzt sich bei sehr starker Erhitzung

Alle Doppelverbb. sind sehr hygroskopisch u. werden durch W. zersetzt. Keine Doppelverbb., sondern nur die Chloride entstehen aus Kadmium, Blei, Quecksilber, Aluminium, Mangan, Nickel u. Arsen. (JCh. **59**. 655—64. Birmingham. Mason College.) Bodländer.

Cammerer, *Über die Einwirkung von Eisenchlorid auf Schwefelmetalle.* (Forts. zu **91.** II. 237. 370). Mit *Zinnsulfid* reagiert Eisenchlorid nach der Gleichung:

$$SnS_2 + 2Fe_2Cl_6 = SnCl_4 + 2S + 4FeCl_2.$$

Bei der Einw. von Eisenchlorid auf *Quecksilbersulfid* entsteht ein weifser Körper, der sich mit Alkalien schwärzt u. durch darauffolgende Behandlung mit HNO_3 scheinbar regeneriert wird. Der Körper ist identisch mit einer von HEUMANN dargestellten Verb. $(HgS)_2HgCl_2$, die sich durch die Einw. des zuerst nach der Gleichung:

$$HgS + Fe_2Cl_6 = HgCl_2 + S + 2FeCl_2$$

entstandenen Sublimates auf einen Teil des Quecksilbersulfides bildet. *Silbersulfid* wird durch Eisenchlorid in Chlorsilber umgewandelt nach der Rk.:

$$Ag_2S + Fe_2Cl_6 = 2AgCl + 2FeCl_2 + S.$$

Mit den Sulfiden von *Blei*, *Wismut*, *Kobalt* u. *Mangan* reagiert Eisenchlorid nach den Gleichungen:

$$PbS + Fe_2Cl_6 = PbCl_2 + S + FeCl_2$$
$$Bi_2S_3 + 3Fe_2Cl_6 = 2BiCl_3 + 3S + 6FeCl_2$$
$$CoS + Fe_2Cl_6 = CoCl_2 + S + 2FeCl_2$$
$$MnS + Fe_2Cl_6 = MnCl_2 + S + 2FeCl_2.$$

Die angegebenen Rkk. verlaufen in den meisten Fällen glatt u. vollständig. (BHZ. **50.** 295—98. Gröbers bei Halle a. S.) BODLÄNDER.

F. Kehrmann u. **N. Pickersgill,** *Über die Ursache des Auftretens der grünen Farbe bei der Elektrolyse salzsaurer Kobaltsalze.* Bei der quantitativen Abscheidung von Co durch Elektrolyse der Oxalatlsg. nach CLASSEN wird die Fl. vorübergehend intensiv grün gefärbt. Durch Elektrolyse einer gröfseren Menge von CoO-Oxalat in K-Oxalatlsg. bis zu dem Punkte, wo die Grünfärbung das Maximum ihrer Intensität erreichte, u. Fällen mit A. in kleinen Anteilen erhielten Vff. dunkelgrüne Krystalle der Zus. $3K_2C_2O_4 + Co_2(C_2O_4)_3 + 6H_2O$, dasselbe Salz, das KEHRMANN (B. **19.** 3101) durch Auflösen von $Co_2(OH)_6$ in einer konz. Lsg. von $KH(C_2O_4)$ dargestellt hatte. Der primär an der positiven Elektrode frei werdende O oxydiert demnach CoO höher, während der H zur Abscheidung von Co führt. Die wss. Lsg. des Doppelsalzes ist in der Kälte ziemlich stabil u. besitzt stark oxydierende Eigenschaften, oxydiert z. B. momentan Ferro- zu Ferricyankalium; beim Sd. wird es unter Abscheidung von CoO-Salz entfärbt. — Analoge Verss. mit Ni-K-Oxalat waren erfolglos, Mn-K-Oxalat liefert eine die Lsg. purpurrot färbende, sehr labile Verb., die noch nicht isoliert wurde. (B. **24.** 2324—26. 27/7. [9/7.] Aachen. Anorg. Lab. d. techn. Hochsch.) HEFELMANN.

F. Kehrmann u. **M. Freinkel,** *Zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren.* I. Die Arbeit behandelt die Spaltungsprodd. der Phosphorduodeciwolframsäure, $24WO_3.P_2O_5.3H_2O$. Letztere Säure wurde aus der konz. wss. Lsg. des Ba-Salzes, $24WO_3.P_2O_5.3BaO$, durch genaues Ausfällen mit verd. H_2SO_4 in würfelförmigen, grofsen, in W. ll., aber luftbeständigen Krystallen erhalten. Besonders charakteristisch ist das normale K-Salz u. das normale NH_4-Salz der Säure, welche bei Ggw. freier Mineralsäuren noch in starker Verd. als feinpulverige, fast unl. Ndd. ausfallen. Die Säure ist das Analogon der Mo-Säure, $24MoO_3.P_2O_5.3H_2O$. 1. *Einw. von Alkalien.* Durch Behandlung des NH_4-Salzes mit $(NH_4)_2CO_3$ entstand eine in Oktaëdern kryst., in W. ll. NH_4-Verb., welche nicht analysiert wurde. Durch Umsetzung mit $BaCl_2$ lieferte letztere Verb. ein $BaNH_4$-Salz von nicht konstantem Verhältnisse der Basen, aber von konstantem Verhältnisse von $WO_3 : P_2O_5 = 22:1$. Mit $AgNO_3$ versetzt, lieferte das Doppelsalz eine Ag-Ba-Verb., gelbe, glänzende

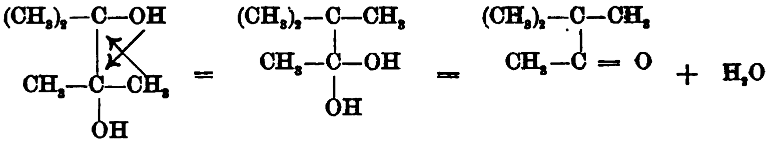
Prismen, welche, mit $BaCl_2$ entsilbert, das *Ba-Salz*, $P_2O_5.7BaO.22WO_3 + 53H_2O$, ergab. Dasselbe Salz entsteht auch durch Einw. von $BaCO_3$ auf $3BaO.24WO_3.P_2O_5$, wenn auch nicht in quantitativer Ausbeute:

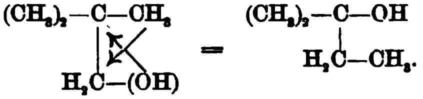
$$2(3BaO.24WO_3.P_2O_5) + 9BaCO_3 = 2(7BaO.22WO_3.P_2O_5) + BaW_4O_9.$$

Das normale K-Salz, $3K_2O.24WO_3.P_2O_5$, giebt unter Einw. von K_2CO_3 das *K-Salz*, $7K_2O.22WO_3.P_2O_5$, das auch aus dem entsprechenden Ba-Salze durch doppelte Umsetzung mit K_2SO_4 erhalten wurde. — Die Salze der Formel $7RO^{II}.P_2O_5.22WO_3$ krystallisieren gut u. lösen sich in W. leicht zu neutral reagierenden Fll. Vers., die freie Säure zu isolieren, schlugen fehl, weil die Säure momentan in die Säure $3H_2O.P_2O_5.24WO_3$ u. eine komplexe Säure zers. wird. Überschüssige HCl fällt z. B. aus der Lsg. von $7K_2O.P_2O_5.22WO_3$ augenblicklich das Salz $3K_2O.P_2O_5.24WO_3$ als unl. Nd., u. das Filtrat scheidet auf Zusatz von etwas KCl sechsseitige Säulen eines in W. ll. K-Salzes ab; ganz analog verhält sich das Salz $7BaO.P_2O_5.22WO_3$. (B. **24**. 2326—35. 27/7. [8/7.] Aachen. Anorg. Lab. d. techn. Hochsch.) HEFELM.

Organische Chemie.

Martin Freund u. **Fritz Lenze**, *Ein Versuch zur Darstellung des letzten unbekannten Amylalkohols.* Um zu dem Tertiärbutylalkohol, $(CH_3)_3C—CH_2OH$, zu gelangen, verwandelten Vff. das Trimethylessigsäurenitril, $(CH_3)_3C—CN$, durch Reduktion mit Na in *Tertiärbutylcarbinamin*, $(CH_3)_3C—CH_2NH_2$, u. behandelten letzteres mit N_2O_3. Statt des erwarteten Tertiärbutylakohols hatte sich *Amylenhydrat*, $(CH_3)_2C_2H_5C—OH$, K. 102—103°, gebildet, welches bei der Oxydation Essigsäure lieferte. Die Bildungsreaktion ist vermutlich eine dem Übergange der Pinakone in Pinakoline ähnliche:





FREUND u. ESCHER fanden, daß Dimethyläthylcarbincarbinamin, $(CH_3)_2C_2H_5C.CH_2NH_2$, unter Einw. von N_2O_3 ebenfalls in einen tertiären Alkohol der 6. Reihe verwandelt wird. *Trimethylcarbincarbinol* ist von TISSIER jüngst auf anderem Wege dargestellt worden. — 1. *Amenylamidoxim*, $(CH_3)_3C.C{<}^{NOH}_{NH_2}$, aus Trimethylacetonitril und Hydroxylamin dargestellt; klinorhombische Krystalle, F. 115—116°. — 2. *Amenylmonophenylamidin*, $(CH_3)_3C.C{<}^{NC_6H_5}_{NH_2}C_2O_4H_2$, seideglänzende Nadeln, F. 192°. — 3. *Amenylimidoäthyläther*, $(CH_3)_3C.C{<}^{NH}_{OC_2H_5}HCl$, weiße Nadeln, F. 118 bis 119°. — 4. *Tertiärbutylcarbinamin*. — *Trimethyläthylamin-Trimethylcarbincarbinamin*, $(CH_3)_3C.CH_2NH_2$. Farblose Fl. von stechendem, ammoniakal. Geruche, zieht an der Luft begierig CO_2 an, siedet bei 82—83° ziemlich konstant. Chlorhydrat, Schuppen, F. ca. 275°. — *Chloroplatinat*, gelbe, glänzende Blättchen. — $AuCl_3$-Salz, citronengelbe Nadeln. — 5. *Amylharnstoff*, glänzende Nädelchen, F. 145°.

— 6. *Symm. Phenylamylharnstoff*, weiſse Nadeln, F. 155°. — 7. *Symm. Phenylamylsulfoharnstoff*, lange, glänzende Nadeln, F. 136°. — 8. *Diamyloxamid*, weiſse, seideglänzende Nadeln, F. 165°. (B. **24**. 2150—61. 27/7. [25/5.] Berlin. Pharmak. Inst. d. Univ.) HEFELMANN.

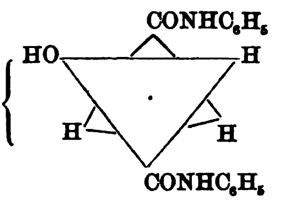
C. A. Bischoff, *Weitere Beiträge zur Kenntnis der Fumarsäurereihe* (vgl. **91**. I. 52). Im vorigen Jahre beschrieb Verf. (**90**. II. 306) eine Verb., die durch Erhitzen von Äpfelsäuredianilid mit Acetanhydrid entstanden war, und welcher Vf. die doppelte Formel des Fumarsäuredianilids zuschrieb, weil durch Einw. von alkoh. KOH am Rückfluſskühler daraus erhaltene Fumaranilsäure, F. 226—228°, nicht identisch war mit der Fumaranilsäure von ANSCHÜTZ und WIRTZ (A. **239**. 138), die aus Maleïnanil erhalten wurde. Später (**90**. II. 945) erkannten diese ihre Säure als Maleïnanilsäure u. beschrieben als Fumaranilsäure, F. 230—232°, eine aus Fumarsäurechlorid u. Anilin dargestellte, der Diphenyldiacipiperazinhomocarbonsäure Vfs. sehr ähnliche Verb. Vf. führte den Vergleich seiner Fumaranilsäure, F. 226—228°, mit der Fumaranilsäure von ANSCHÜTZ u. WIRTZ, F. 230—232°, durch, welcher ergab, daſs 1. das Spaltungsprod. des Äpfelsäuredianilids wie folgt entsteht:

$$\begin{array}{c} H \\ HOC.CONHC_6H_5 \\ HC.CONHC_6H_5 \\ H \end{array} - H_2O = \begin{array}{c} HC.CONHC_6H_5 \\ HC.CONHC_6H_5 \end{array},$$

u. identisch ist mit dem von ANSCHÜTZ u. WIRTZ aus Fumarsäurechlorid u. Anilin erhaltenen Fumarsäuredianilid, und daſs 2. die neue Fumaranilsäure von ANSCHÜTZ u. WIRTZ identisch ist mit der Säure Vfs., u. daſs diese auch aus dem ANSCHÜTZ'schen Fumarsäuredianilid dargestellt werden kann. ANSCHÜTZ und WIRTZ hatten nämlich durch Spaltung des Fumarsäuredianilids mit KOH im Druckrohr Fumarsäure erhalten. Es gelang Vf., sein aus Äpfelsäuredianilid gewonnenes Dianilid in amylalkoh. Lsg. mittels Na durch Erwärmen in ein Na-Salz, durch Ä.-Fällung abgeschieden, überzuführen, das Fumarsäure lieferte beim Zers. mit HCl. Beim Behandeln mit alkoh. KOH lieferte auch das Fumarsäuredianilid von ANSCHÜTZ und WIRTZ Fumaranilsäure, F. 230—232°. Die Bestimmung des Leitvermögens des fumaranilsauren Na aus Äpfelsäure, sowie aus Fumarsäure gab übereinstimmende Werte und zeigte, daſs die Säure einbasisch ist. — 1. *Fumarsäure-p-ditolid*, $\begin{array}{c} HC.COC_7H_7 \\ HC.COC_7H_7 \end{array}$, durch Einw. von p-Toluidin auf Fumarsäurechlorid, identisch mit dem p-Ditolid aus Äpfelsäure. — 2. *Fumarsäure-α-dinaphtalid*. Auſser dem von FEHRMANN (B. **23**. 2046) beim Erhitzen des Äpfelsäuredinaphtalides mit Acetanhydrid erhaltenen Acetylprod. entsteht *Acetyläpfelsäure-α-dinaphtalid*, das nicht, wie früher angegeben, bei 223 bis 224° schm., sondern noch bei 232° nicht schm. Der in A. unl. Anteil erwies sich als Fumarsäuredinaphtalid, das bei Spaltung mit alkoh. KOH neben Fumarsäure feine Nadeln (Fumarnaphtylsäure ?) bildet. Acetyläpfelsäuredinaphtalid spaltet sich bei 240—250° glatt in Essigsäure u. Fumarsäuredinaphtalid. — 3. *Acetäpfelsäureanil* (I), aus Malanil u. Acetylchlorid, farblose Krystalle, F. 137°. — 4. *Acetyläpfelsäure-β-naphtyl* (II), aus Äpfelsäure-β-naphtyl und Acetylchlorid. — Das Dianilid,

$$\text{I}\quad \begin{array}{c} H \\ CH_3.CO.O.C.CO \\ H.C.CO \\ H \end{array}\!\!>NC_6H_5, \qquad \text{II}\quad \begin{array}{c} H \\ CH_3.CO.O.C.CO \\ H.C.CO \\ H \end{array}\!\!>NC_{10}H_7,$$

p-Ditolid u. β-Dinaphtalid der Äpfelsäure gehen also unter Einw. von Acetanhydrid bei hoher Temperatur in Fumarsäurederivate über. Daſs hierbei nicht Maleïnsäure-



derivate entstehen, ist nur dadurch erklärlich, daſs die Konfiguration der Ausgangskörper folgendem Schema entspr. Wird W., bezw. Essigsäure in der durch die Klammer bezeichneten Weise abgespalten, so stellen sich die für Fumarsäure charakteristischen Korrespondenzen H, $CONHC_6H_5$ ein.

Der zweite Teil der Abhandlung umfaſst die Darst. der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$, vom Malonsäureester ausgehend. Früher hatte Vf. aus dem Chloräthenyltricarbonsäureester synthetisch Fumarsäure, später Mesakonsäure und Citrakonsäure aus dem entspr. Chlorpropenylester dargestellt. Aus Chlorbutenyltricarbonsäureester sind folgende Säuren der Formel: $C_6H_8O_4$ zu erwarten: a. *struktur-isomere*: 1. Äthylmaleïnsäure; 2. Methylitakonsäure; 3. β-Methylenbrenzweinsäure; 4. Dimethylmaleïnsäure; 5. α-Methylenbrenzweinsäure; b. *geometrisch-isomere*: 6. Äthylfumarsäure; 7. Methylitakonsäure; 8. Dimethylfumarsäure, wobei die ringförmig verketteten Derivate, z. B. Tetrylendicarbonsäure u. die Homologen der Glutakonsäure nicht berücksichtigt sind. Ebenso wenig wie OTTO u. BECKURTS gelang es Vf., die Dimethylmaleïnsäure (4) in die Isomeren 5 u. 8 umzuwandeln. Zur Darstellung der Säuren 1, 2, 6 u. 7 schlug Vf. folgende, durch die Gleichungen versinnlichten Wege ein:

A. Chlorbutenyltricarbonsäureester mit HCl verseift:

$$\begin{array}{c} COOC_2H_5 \\ C_2H_5.C.COOC_2H_5 \\ ClC.COOC_2H_5 \\ H \end{array} + \begin{array}{c} HOH \\ HOH \\ HOH \end{array} = \begin{array}{c} CO_2 + C_2H_5OH \\ C_2H_5OH \\ HCl \quad C_2H_5OH \end{array} + \begin{array}{c} C_2H_5.C.COOH \\ H.C.COOH \end{array}.$$

B. Natriumbutenyltricarbonsäureester + Jod in äther. Lsg.:

$$\begin{array}{c} COOC_2H_5 \\ C_2H_5.C.COOC_2H_5 \\ HC.COOC_2H_5 \\ Na \end{array} + J_2 = NaJ + \begin{array}{c} COOC_2H_5 \\ C_2H_5.C.COOC_2H_5 \\ HC.COOC_2H_5 \\ J \end{array};$$

daraus durch Verseifung: $HJ + 3C_2H_6O + CO_2 + \begin{array}{c} C_2H_5.C.COOH \\ HC.COOH \end{array}.$

C. Brombutenyltricarbonsäure + Brom:

$$\begin{array}{c} COOH \\ C_2H_5.C.COOH \\ HC.COOH \\ H \end{array} + Br_2 = HBr + \begin{array}{c} COOH \\ C_2H_5.C.COOH \\ HC.COOH \\ Br \end{array} = CO_2 + \begin{array}{c} H \\ C_2H_5.C.COOH \\ HC.COOH \\ Br \end{array},$$

letztere (zwei geometr. Isomere); a. mit konz. HCl: Äthylfumarsäure und Äthylmaleïnsäure; b. mit alkoh. KOH: Äthylmaleïnsäure.

D. Äthylbernsteinsäure am Steigrohr bromiert u. destilliert:

$$\begin{array}{c} H \\ C_2H_5.C.COOH \\ HC.COOH \\ H \end{array} + Br_2 = 2HBr + H_2O + \begin{array}{c} C_2H_5.C.CO \\ HC.CO \end{array}\!\!>O.$$

Äthylmaleïnsäureanhydrid

E. Athylbernsteinsäureanhydrid in Chloroformlösung im Rohr bei 140° bromiert und destilliert:

$$2\begin{array}{c} Br \\ C_2H_5.C.CO \\ HC.CO \\ H \end{array}\!\!>O = 2HBr + \begin{array}{c} H \\ CH_2.C{=}C.CO \\ HC.CO \\ H \end{array}\!\!>O + \begin{array}{c} C_2H_5.C.CO \\ HC.CO \end{array}\!\!>O.$$

Methylitakonsäure Äthylmaleïnsäureanhydrid

Äthylfumarsäure, F. 193—195°, erwies sich als identisch mit der Oxypentinsäure von DEMARÇAY. — Vf. vers., ein saures Ba-Salz der Pyrocinchonsäure darzustellen, erhielt aber ein Anhydrosalz: $Ba_3C_{24}H_{24}O_{15}$. Da sich diese Säure nicht in Dimethylfumarsäure umwandeln liefs, so vers. Vf., dieselbe synthetisch: 1. aus α-Brompropionsäureester u. NaCl; 2. aus K-Propionat u. Brenztraubensäure (es entstand Pyrotritarsäure) und 3. aus Propionsäureanhydrid und Brenztraubensäure darzustellen, jedoch ohne Erfolg. — Aus den halogensubstituierten dreibasischen Estern und Bernsteinsäuren lassen sich also die mono- und dialkylsubstituierten Fumar-, Maleïn- und Itakonsäuren darstellen. Wie die begünstigten Konfigurationen der alkylierten Bernsteinsäuren von der Kollision zwischen Carboxyl und Alkyl abhängen, so bieten auch Halogene in ihrem Verhältnis zu Carboxyl Kollisionen dar.

$$\begin{array}{c} \text{I} \\ \\ C.C.CO \\ C.\ddot{C}.CO \end{array};\quad \begin{array}{c} \text{II} \\ Cl \\ C.C.CO \\ C.\dot{C}.CO \\ Cl \end{array};\quad \begin{array}{c} COOC_2H_5 \\ H.C.COOC_2H_5 \\ H.C.COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{array} + Cl_2 \overset{\text{III}}{=} 2HCl + \begin{array}{c} COOC_2H_5 \\ C.COOC_2H_5 \\ C.COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

Körper vom Typus I vermögen Halogene nicht zu addieren: Halogenverbb. vom Typus II sind daher unbeständig. Beim Bromieren von Dialkylbernsteinsäuren entsteht ein Br-freies Prod., ferner findet die Chlorierung des Acetylentetracarbonsäureesters zuerst wie folgt (III) statt und es entsteht Dicarbintetracarbonsäureester, F. 56°, von CONRAD und GUTHZEIT, der beim Verseifen Fumarsäure liefert; der Ester verhält sich zu Cl also wie dialkyliertes Bernsteinsäurederivat. Endlich erwähnt Vf. noch den grofsen Unterschied beim Bromieren von Butenyltricarbonsäureester (IV) und Acetäthylbernsteinsäureester (V); ersterer nimmt Br noch nicht bei Wasserbadwärme, letzterer schon bei gewöhnlicher Temperatur auf. (B. **24.** 2001—25. 27/7. [18/6.] Riga. Polytechn.)

$$\begin{array}{c} \text{IV} \\ C_2H_5 \\ H.\dot{C}.COOC_2H_5 \\ H.\dot{C}.COOC_2H_5 \\ \dot{C}OO_2H_5 \end{array};\qquad \begin{array}{c} \text{V} \\ C_2H_5 \\ H.\dot{C}.COOC_2H_5 \\ H.\dot{C}.COOC_2H_5 \\ \dot{C}O.CH_3 \end{array}$$

HEFELMANN.

Arthur Michael, *Zur Kenntnis der Lävulinsäure und des Acetondiessigsäuredilaktons.* Wäre die Lävulinsäure nicht eine Carbonylsäure, sondern nach der Auffassung von BREDT (**90.** I. 992) ein γ_2-Hydroxylakton, so müfste ihr Äthyläther mit Phenylhydrazin entweder dieselbe Verb. geben, die BREDT aus der Acetyllävulinsäure erhalten hat, oder es müfste bei der Rk. Äthoxyl abgespalten werden. Die Rk. findet aber unter Abspaltung von W. nach der Gleichung statt:

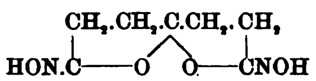
$$C_7H_{12}O_3 + C_6H_5N_2H_3.HCl = C_7H_{12}O_2:N_2HC_6H_5 + H_2O + HCl.$$

Das Hydrazon hat F. 106—108° u. bildet abgestumpfte Platten oder Prismen, die wl. in k., ll. in h. A. u. Bzl. sind. Mit Hydroxylamin bildet Lävulinsäureäthyläther ein in grofsen, farblosen, schief abgestumpften prismatischen Nadeln krystallisierendes Oxim vom F. 38—39°, das in k. W. u. A. zl., in k. Lg. wl., in h. Lg. leichter l. ist.

Acetondiessigsäuredilakton reagiert mit Hydroxylamin nach der Gleichung:

$$C_7H_8O_4 + 2NH_2OH = C_7H_{10}N_2O_4 + 2H_2O.$$

Das Dioxim, $C_7H_{10}N_2O_4$, krystallisiert aus W. mit 2 Mol. W. in grofsen Prismen, die bei 240° anfangen sich zu schwärzen u. sich bei 248—250° unter Gasentwickelung zersetzen. Vielleicht besitzt es die Struktur:



und eine ähnliche ist auch für das Phenylhydrazonderivat des Dilaktons möglich und wahrscheinlicher, als die ihm von BREDT zugeschriebene Konstitution. Dafs durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetyl-

lävulinsäure u. Acetondiessigsäuredilakton Derivate von analoger Konstitution entstehen, ist von Bredt nicht bewiesen worden.

Der Vf. bespricht ferner die Gründe, die Bredt für die Auffassung der Lävulinsäure als eines γ_2-Hydroxylaktons angegeben hat, u. kommt zu dem Schlusse, daſs keine einzige Thatsache diese Annahme begründet, daſs aber viele gegen die angenommene Konstitution sprechen, weshalb die Carbonylkonstitution die am besten bewiesene ist. (Jpr. [2.] **44.** 113—29.) Bodländer.

Ach. Livache, *Untersuchung der festen bei der Oxydation der trocknenden Öle entstehenden Produkte.* Nach Cloëz und Mulder enthält das durch Oxydation fest gewordene Leinöl einen in allen Lösungsmitteln unl. Körper, *Linoxyn*, u. Fettsäuren. Bringt man oxydiertes Öl in Bzn., so l. es sich nicht, wird aber nach einiger Zeit heller u. schwillt an, während die Fl. sich färbt. Bringt man aber nur wenig Bzn. auf das oxydierte Öl, so wird es sehr schnell durchsichtig, nimmt an Volum zu und zerfällt in sehr feine Partikel, die eine Paste geben. Dabei geht ein Körper in Lsg., der nach dem Verjagen des Lösungsmittels als feste, klebrige Masse zurückbleibt, während die Hauptmasse des oxydierten Öles nicht gelöst, sondern nur in kleine Partikel verteilt und in der Fl. suspendiert ist. Behandelt man diesen Körper so lange mit Bzn., bis dieser nichts mehr auflöst, und verdampft aus dem Rückstande das Lösungsmittel, so hinterbleibt eine unl. elastische, aber sehr brüchige M., die aus kleinen nicht zusammenhaftenden Teilen besteht. Die Paste, die sich beim Befeuchten des oxydierten Öles mit Bzn. oder einem ähnlichen Körper, Ä., Terpentinöl, Aceton, Essigäther, CS_2, bildet, enthält den unl. und den l. Bestandteil des oxydierten Öles, u. der letztere wirkt beim Eintrocknen der Paste als Bindemittel, so daſs diese einen zusammenhängenden elastischen Überzug auf Körpern, die damit bestrichen werden, hinterläſst. Das oxydierte Öl verhält sich also ähnlich wie Kautschuk, welcher sich auch in Lösungsmitteln nur scheinbar löst u. darin nur anschwillt. Der Vf. glaubt, daſs dies Verhalten des oxydierten Öles von technischer Bedeutung werden kann, indem man Ölanstriche nicht erst durch den Luftsauerstoff sich oxydieren läſst, was bekanntlich sehr zeitraubend ist, sondern im Groſsen Pasten aus oxydiertem Öl, denen bei Bedarf auch Kautschuk oder Guttapercha beigemengt werden kann, herstellt, die einen schnell fest werdenden homogenen Überzug beim Anstreichen hinterlassen. (Cr. **113.** 136—39. [20/7*.].) Bodländer.

N. Tscherwen-Iwanoff, *Über polymeres Trichloracetonitril.* Schneller als durch trockenen HCl läſst sich Trichloracetonitril durch trockenen HBr polymerisieren. Das erhaltene Prod. stimmt völlig mit dem von Weddige dargestellten überein. — Das Amidodiperchlormethylkyanidin, $(CNCCl_3)_2CNNH_2$, liefert beim Erhitzen mit HCl unter Abscheidung von Chlf. u. NH_3 das *Dioxyperchlormethylkyanidin*, $(CN)_3(OH)_2CCl_3$, F. 152—153°; durch Einw. von Zinkstaub entsteht aus Amidodiperchlormethylkyanidin *Amidodimethylkyanidin*, $(CN)_3(CH_3)_2NH_2$, F. 170°. (Jpr. [2.] **44.** 160. Leipzig, Lab. von Weddige.) Bodländer.

Martin Freund u. **Fritz Lenze**, *Über ein Polymerisationsprodukt des Trimethylacetonitrils.* Bei der Darst. des Trimethylacetonitrils nach Butlerow bildet sich neben diesem ein etwa 50° höher sd. Prod., welches Butlerow als das durch Wasseraufnahme aus dem Isonitril, $(CH_3)_3C-N\equiv C$, entstandene substituierte Formamid, $(CH_3)_3C.NH-COH$, ansprach. Die Verb. ist eine wasserklare Fl., K. 159—160°, u. besitzt einen starken, nitrilartigen Geruch. Die DD. ergab das Molekulargewicht 160,34—158,2 statt 166 für *dimolekulares Trimethylacetonitril*, $(C_5H_9N)_2$. Unter Einwirk. von konz. HCl oder alkoh. KOH bildete sich, wie schon Butlerow fand, Tertiärbutylamin. Na wirkt auf die alkoh. Lsg. von $(C_5H_9N)_2$, wie es scheint, unter Bildung eines Amylamins. — Zum Schlusse stellen Vff. Vermutungen über die Kon-

stitution der Verb. $(C_5H_9N)_2$ auf; letztere ist vielleicht $\begin{matrix}(CH_3)_3C - C = N \\ (CH_3)_3C - N \equiv C\end{matrix}$, d. h. durch Zusammenlagerung von 1 Mol. Nitril u. 1 Mol. Isonitril entstanden oder als ein polymeres Diisonitril aufzufassen. (B. **24.** 2161—67. 27/7. [25/5.] Berlin. Pharmak. Inst. Univ.) HEFELMANN.

L. Balbiano, *Eine neue Reihe von Platinverbindungen aus der Pyrazolreihe.* In seiner Arbeit über die Synthese des Pyrazols (**90.** I. 1020) hat Vf. gezeigt, dafs das Chloroplatinat des Pyrazols, $(C_3H_4N_2)_2H_2PtCl_6.2H_2O$, bei 100° sein Krystallwasser verliert, bei 200—210° 4 Mol. HCl abgiebt u. sich in $(C_3H_3N_2)_2PtCl_2$ verwandelt. Eine ähnliche Beobachtung hat Vf. auch schon früher gemacht, u. dies wurde die Veranlassung, auch die anderen Chloroplatinate der Pyrazole der Einw. von Wärme zu unterwerfen, wobei in allen Fällen dieselbe Erscheinung, Entweichen des Krystallwassers u. der 4 Mol. HCl u. Bildung einer neuen Platinpyrazolverb. beobachtet wurde. *Chloroplatinat des 1-Phenylpyrazols*, $(C_3H_3N_2C_6H_5.HCl)_2PtCl_4.2H_2O$, verwandelt sich in $(C_3H_2N_2C_6H_5)_2PtCl_2$, hellgelbes Pulver, wl. in sd. A., unl. in k. W., unl. in Säuren, u. unverändert bleibend, auch wenn man es mehrere Stunden mit rauchender HCl auf 100° erwärmt. *Chloroplatinat des 1-o-Tolylpyrazols*, $(C_3H_3N_2C_7H_7HCl)_2PtCl_4$, (wasserfrei krystallisierend) giebt $(C_3H_2N_2.C_7H_7)_2PtCl_2$. In derselben Weise giebt das *Chloroplatinat des 1-p-Tolylpyrazols* die entsprechende Verb. von derselben Zusammensetzung wie die O-Verb. *Chloroplatinat des 1-Phengl-4-Methyl-5-Äthylpyrazols*, $[C_3H(CH_3)(C_2H_5)N_2C_6H_5HCl]_2PtCl_4.2H_2O$, giebt $[C_3.(CH_3)(C_2H_5)N_2C_6H_5]_2PtCl_2$. *Chloroplatinat des 1-Phenyl-3,5-Dimethylpyrazols*, $[C_3H(CH_3)_2N_2C_6H_5]_2 2HClPtCl_4.2H_2O$. Nach KNORR (**87.** 716) soll dieses Salz mit 4 Mol. H_2O krystallisieren. Bei stärkerem Erhitzen bis auf 230° geht das Salz über in die Verb. $[C_3(CH_3)_2N_2C_6H_5]_2PtCl_2$.

Nach ANDERSON entsteht bei längerem Kochen des Pyridinchloroplatinats, $(C_5H_5NHCl)_2PtCl_4$, das Platinopyridinsalz, $(C_5H_5N)_2PtCl_4$. Analoge Pyrazolverbb. suchte Vf. durch Kochen eines l. Chloroplatinats mit freien Pyrazolen zu erhalten, z. B. durch Kochen von Na-Chloroplatinat mit 1-Phenylpyrazol:

$$Na_2PtCl_6 + 2C_3H_3N_2C_6H_5 = 2NaCl + (C_3H_3N_2C_6H_5)_2PtCl_4.$$

Die Rk. ergab indes auch hier dieselbe Verb. wie beim Erhitzen des Chloroplatinats des Phenylpyrazols u. verlief also nach der Gleichung:

$$Na_2PtCl_6 + 2C_3H_3N_2C_6H_5 = 2NaCl + 2HCl + (C_3H_2N_2C_6H_5)_2PtCl_2.$$

Das 1-Phenyl-4-Methyl-5-Äthylpyrazol gab, auf dieselbe Weise behandelt, nur harzige Prodd. u. reduziertes Platin. Auch aus dem 1-Phenyl-3,5-Dimethylpyrazol konnte auf diese Weise durch Kochen mit Natriumchloroplatinat kein ganz reines Prod. erhalten werden, obwohl sich seine Zus. der des verlangten $[C_3.(CH_3)_2N_2C_6H_5]_2PtCl_2$ näherte.

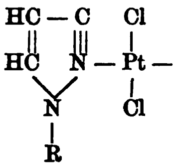
Die einfachste Erklärung für diese Beobachtungen wäre, dafs der Methinwasserstoff, der sich als HCl entwickelt, durch Platin ersetzt wird:

$$(C_3H_3N_2C_6H_5HCl)_2PtCl_4 - 4HCl = \begin{matrix}C_3H_2N_2C_6H_5 \\ >PtCl_2 \\ C_3H_2N_2C_6H_5\end{matrix}.$$

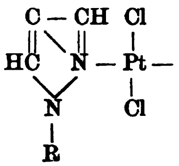
In dem freien Pyrazol kann aber auch der Imidwasserstoff eliminiert werden, so dafs zwei Verbb. möglich sind:

$$\begin{matrix}C_3H_3N_2 \\ C_3H_3N_2\end{matrix}>PtCl_2 \quad \text{oder} \quad \begin{matrix}C_3H_2N_2H \\ >PtCl_2 \\ C_3H_2N_2H\end{matrix}.$$

Auf der anderen Seite kann aber auch das Platin direkt an dem Stickstoff hängen, wie folgende Schemata erläutern:



oder



(RAL. 7. 26—34. 5/7.) Sachsse.

S. Rideal u. **W. E. Youle**, *Gummi arabicum und seine Ersatzmittel.* In sehr eingehender aber unübersichtlicher Weise besprechen die Vff. die Methoden zur Unters. der verschiedenen Gummisorten und der Surrogate und die Mittel, dieselben voneinander zu unterscheiden. Diejenigen Surrogate, die Dextrin enthalten, werden durch die Jodrk. und die Reduktion von Fehling'scher Lsg. am sichersten nachgewiesen, solche, die aus Leim oder ähnlichen Stoffen bestehen, durch eine Stickstoffbestimmung nach der Kjeldahl'schen Methode. Um die beiden hauptsächlichen Typen des echten Gummis, Gummi arabicum u. Ghattigummi (aus Indien) voneinander zu unterscheiden, fehlt es an sicheren chemischen Merkmalen. Beim Kochen mit Kalilauge absorbiert Ghattigummi weniger davon als Gummi arabicum. Von besonderer Wichtigkeit für die Unters. der Gummisorten ist die Zähigkeit ihrer Legg. Die Vff. empfehlen einen App. zur Bestimmung derselben im absoluten Maſse oder im Vergleich mit W. Aus den Zähigkeitsbestimmungen ergiebt sich, daſs das sehr zähe Ghattigummi durch eine geeignete Beimengung von wenig zähem Gummi arabicum eine bedeutende Steigerung der Zähigkeit erfährt. Das Ghattigummi löst sich in W. nicht vollständig auf, das Ungelöste ist Metarabin, und die Vff. nehmen an, daſs dieses, welches in k. W. nicht l. ist, in der Arabinlsg. sich auflöst u. dieser, die an sich wenig zäh ist, die gröſsere Zähigkeit verleiht. Eine bestimmte Menge in Lsg. befindlichen Arabins — 6, 7 Teile — vermag nur eine gewisse Menge Metarabin — 16 Teile — aufzulösen, der Rest bleibt ungelöst und kann durch den Zusatz von wenig zähem Gummi arabicum, welches vorwiegend aus Arabin besteht, in Lsg. gebracht werden. Fügt man zu wenig Arabin, bezw. Gummi arabicum zum Ghattigummi, so wird nicht alles Metarabin gelöst, die Zähigkeit also nicht genügend gesteigert, fügt man einen Überschuſs zu, so sinkt die Zähigkeit durch die Verdünnung der gesättigten Metarabinlsg. mit dünnflüssigem Arabin. Ein bestimmter Zusatz von Gummi arabicum bewirkt also ein Maximum der Zähigkeit von Ghattigummilsgg. Bei Steigerung der Temperatur nimmt die Zähigkeit der Gummilsgg. sehr rasch ab. Die Zähigkeit ist der Konzentration nicht proportional, sondern wächst bis zu 4% langsamer, dann rascher als diese. (JSI. **10**. 610—23. London Section [1/6*.].) Bodländer.

G. Daccomo, *Dithiokohlensäuren.* Bekanntlich l. die Lsgg. der kaustischen Alkalien Schwefelkohlenstoff, und man nimmt an, daſs dabei eine Rk. nach der Gleichung:

$$3CS_2 + 6KOH = K_2CO_3 + 2K_2CS_3 + 3H_2O$$

stattfindet, ohne daſs man indes einen Beweis für diese Annahme hätte. Von dem Gedanken ausgehend, daſs Äthylalkohol u. Kali mit Schwefelkohlenstoff nach der Gleichung:

$$CS_2 + KOH + C_2H_5OH = CS.OC_2H_5.SK$$

ein Kaliumxanthogenat liefert, schien es nicht unmöglich, daſs unter bestimmten Umständen auch ein Kalisalz einer Dithiokohlensäure nach der Gleichung:

$$CS_2 + 2KOH = CS.OK.SK + H_2O$$

entstehen könnte. Läſst man längere Zeit festes Kali mit Schwefelkohlenstoff sd., so tritt diese Rk. ein. Das Kali, welches sich bei Berührung mit dem Schwefel-

kohlenstoff anfänglich gelb färbt, nimmt immer mehr Rotfärbung an, u. zuletzt verwandelt sich alles in eine schwammige, rotbraune M., welche, mit A. gewaschen u. über Schwefelsäure getrocknet, ein krystallinisches, rotbraunes Pulver darstellt, das in W. sll. ist. Mit verd. Säuren tritt Aufbrausen unter Entwickelung von H_2S, CO_2 u. COS u. Abscheidung von Schwefel ein. Mit Metallsalzen erhält man Ndd., mit Diazoverbb. entstehen Derivate, die den von LEUCKART (**90**. I. 758) mit Kaliumxanthogenat erhaltenen analog sind.

Durch Einw. von salpetersaurem Diazobenzol auf die neue Verb. erhält man eine krystallinische u. eine ölförmige Verb., welche beide die Formel $COS_2(C_6H_5)_2$ haben. Es handelt sich also um zwei isomere Verbb., welche die Formel:

$$CS{<}^{OC_6H_5}_{SC_6H_5} \quad \text{und} \quad CO{<}^{SC_6H_5}_{SC_6H_5}$$

haben u. die Phenylester der beiden Dithiokohlensäuren darstellen. In der Absicht, festzustellen, welche der beiden Formeln den einzelnen Verbb. zukäme, behandelte Vf. dieselben mit alkoh. Kali, um folgende Zerss. zu erhalten:

$$CS.OC_6H_5.SC_6H_5 + 2KOH = C_6H_5SH + C_6H_5OH + K_2CO_2S,$$
$$CO.SC_6H_5.SC_6H_5 + 2KOH = 2C_6H_5SH + K_2CO_3.$$

Es liefs sich indes in keinem Falle die Bildung von Phenol oder die Entwickelung von Kohlenoxysulfid bei Behandlung des Verseifungsprod. mit Säure nachweisen, sondern es entstand nur nach der zweiten Gleichung Thiophenol und Kaliumcarbonat. Man kann daher annehmen, dafs während der Verseifung in der Verb. $CS.OC_6H_5.SC_6H_5$ eine molekulare Umlagerung stattfindet, wie sie SALOMON bei der Verseifung des Äthylxanthogenats etc. beobachtet hat.

Bei Einw. von m-Chlordiazobenzol auf die durch Einw. von CS_2 auf festes Kali erhaltene Verb. entsteht ein rotbraunes Öl von der Zus. des Chlorphenylesters der Dithiocarbonsäure, $COS_2(C_6H_4Cl)_2$, welches sich ebenfalls mit der Zeit in einen krystallinischen u. ölförmig bleibenden Teil trennt, die wiederum beide bei der Verseifung Kaliumcarbonat u. m-Chlorthiophenol geben. Auch das p-Diazotoluol verhält sich genau in derselben Weise. Man erhält die beiden Verb. $COS_2(C_6H_4CH_3)_2$, von denen die eine ölförmig, die andere krystallinisch ist. (ACF. **13**. 273—80. Mai [März] Modena, pharmazeut. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

G. Daccomo, *m-Chlorthiophenol*. Von den drei möglichen Monochlorthiophenolen ist nur das von OTTO durch Einw. von Zink auf Chlorbenzolsulfosäurechlorid erhaltene bekannt, welches bei 53—54° schm. und mit Bleisalzen einen in A. und sd. W. unl. Nd. giebt. Vf. hat nun durch Verseifung des Prod., welches durch Einw. von m-Chlordiazobenzol auf die Kalisalze der Dithiokohlensäure entsteht (vgl. das vorige Referat) ebenfalls ein Chlorthiophenol erhalten und beschreibt dieses, sowie die Darst. des Ausgangsmaterials ausführlicher.

Das m-Chloranilin, von welchem ausgegangen wurde, wurde durch Reduktion des m-Chlornitrobenzols mit Zinn und rauchender Salzsäure erhalten. Die Nitroverb. wurde dargestellt durch Einw. von Chlor auf Nitrobenzol bei Ggw. von Jod nach der Methode von LAUBENHEIMER (B. **8**. 1621). Reinigt man das m-Chlornitrobenzol gut vor der Reduktion, so erhält man ein vollständig reines, bei 230—232° sd. m-Chloranilin. Letzteres wurde dann mit Kaliumnitrit in Diazochlorbenzol verwandelt und dieses durch Behandlung mit Dithiocarbonat in den Chlorphenyldithiokohlensäureester, $CO.SC_6H_4Cl.SC_6H_4Cl$, übergeführt. Letzterer ist ein dunkles Öl, ll. in Ä., Bzl., Chlf. und CS_2, unl. in W. und wl. in A. Mit Wasserdämpfen läfst er sich überdestillieren und zers. sich leicht durch Wärme, wobei sich das Oxysulfid, COS, entwickelt, und Chlorthiophenol neben einem festen, noch nicht untersuchten Prod. entsteht. Auch Kaliumxanthogenat wirkt auf Diazochlorbenzol wie das Dithiocarbonat, wobei eine

dem Chlorphenyldithiocarbonat ähnliche Verb., $CS.OC_2H_5.SC_6H_4Cl$, entsteht, die durch Verseifung mit alkoh. Kali ebenfalls in m-Chlorthiophenol übergeführt wird. Die beste Ausbeute erhält man indes durch Verseifung des Chlorphenyldithiocarbonats.

Das *m-Chlorthiophenol* ist eine farblose, das Licht stark brechende, bewegliche Fl. von besonderem durchdringenden Geruch, unl. in W., ll. in A., Ä., Chlf. und CS_2. Sie l. sich auch leicht in Alkalien und wird durch Säuren aus dieser Lsg. gefällt. $D_{13,5}$. 1,2637. Die äth. Lsg. reagiert auf Quecksilberoxyd und giebt einen dicken Brei von glänzenden Schuppen, die aus dem Quecksilbersalz bestehen. Die vollkommen neutrale Lsg. der Substanz in Kali- oder Natronlauge fällt Bleisalze hellgelb, Kupfersalze schmutzig gelb, Quecksilbersalze weiſs, Silbernitrat gelb. Mit konz. Schwefelsäure entsteht in der Kälte keine Rk., beim Erwärmen entsteht plötzlich eine schöne hellviolette Färbung. Bei Behandlung mit der äquimolekularen Menge Chloral entwickelt sich Wärme, es war indes nicht möglich, das Additionsprod. in krystallinischem Zustande zu erhalten. Von den Salzen wurden dargestellt: das *Kalisalz*, C_6H_4ClSK, kleine prismatische, farblose Nadeln, ll. in W., wl. in A. Das *Barytsalz*, $(C_6H_4ClS)_2Ba$, glänzende Schüppchen, wl. in W., hat wie alle Salze den charakteristischen Geruch des Chlorthiophenols. Das *Quecksilbersalz*, $(C_6H_4ClS)_2Hg$, perlmutterglänzende Schüppchen in W. u. A. fast unl.

Das Chlorthiophenol reagiert leicht auf Säurechloride, wobei sich HCl entwickelt und die entsprechenden Ester gebildet werden. Vf. beschreibt von diesen Verbb. das *Acetylderivat*, $C_6H_4ClS.COCH_3$, farblose, stark lichtbrechende Fl., welche bei 255—268° destilliert. *Benzoylderivat*, $C_6H_4ClS.COC_6H_5$, krystallinisch, F. 72,5°, bildet trikline Prismen, deren krystallographische Eigenschaften PANTANELLI näher untersucht hat. (ACF. **13**. 343—52. Juni. [März.] Modena. Pharmazeut. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

M. Fileti, *Über die Konstitution des Cymols.* Der Vf. hat aus Bromtoluol nach den Angaben von FITTIG, SCHÄFER und KÖNIG p-Methylpropylbenzol dargestellt und in Übereinstimmung mit WIDMANN (**91**. I. 618) gefunden, daſs es vom Cymol verschieden ist. Es besitzt $K_{750,85}$. 183° (corr.). Das daraus dargestellte α-p-methylpropylbenzolsulfosaure Barium krystallisiert mit 1 Mol. W., das β-Sulfonat mit 4 Mol. W., wodurch ebenfalls die Angaben von WIDMANN bestätigt werden. (Jpr. [2.] **44**. 150—52. Turin.) BODLÄNDER.

G. Ciamician und **P. Silber**, *Reduktion des Apions.* Im vorigen Jahre haben Vff. gezeigt (**90**. I. 1024), daſs Isosafrol (I) durch Wasserstoff aus A. und Natrium in Propylphenol (II) umgewandelt wird. Dieselbe Rk. auf Isapiol (III) angewandt, giebt analoge Resultate, und man darf annehmen, daſs das entstehende Prod. die Konstitution IV habe, in welcher noch die relative Stellung der substituierenden Radikale unbestimmt bleibt. Im Verfolge dieser Resultate schien die Reduktion des Apions (V) von Interesse, weil sich aus diesem die Bildung eines Dimethyläthers, eines Trioxybenzols (VI) erwarten lieſs.

I: $C_6H_3\left\{\begin{array}{ll} O\searrow & (4) \\ \quad >CH_2 & \\ O\nearrow & (3) \\ C_3H_5 & (1) \end{array}\right.$

II: $C_6H_4\left\{\begin{array}{ll} OH & (3) \\ C_3H_7 & (1) \end{array}\right.$

III: $C_6H_2\left\{\begin{array}{l} O \\ O \end{array}\!\!>CH_2 \right.\left\{\begin{array}{l} (OCH_3)_2 \\ C_3H_5 \end{array}\right.$

IV: $C_6H_2\left\{\begin{array}{l} OH \\ (OCH_3)_2 \\ C_3H_7 \end{array}\right.$

V: $C_6H_2\left\{\begin{array}{l} O \\ O \end{array}\!\!>CH_2 \right.\left\{ (OCH_3)_2 \right.$

VI: $C_6H_3\left\{\begin{array}{l} OH \\ (OCH_3)_2 \end{array}\right.$.

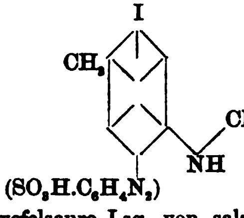
Der Vers. hat diese Erwartung bestätigt, indes war es nicht möglich, die Unsicherheit über die Konstitution des erhaltenen Trioxybenzols ganz zu beseitigen. Das Apion ist bereits aus der Apiolsäure bereitet, indes ist es vorteilhafter, dasselbe aus dem

Dibromapion darzustellen. Zur Darst. des letzteren setzen Vff. zu der w. Lsg. dei Apiolsäure in Eisessig schnell die berechnete Brommenge und gießen das Gemisch in W. Nachdem etwas frei gebliebenes Brom durch schweflige Säure entfernt ist, filtriert man das Dibromapion und reinigt es durch Umkrystallisieren aus A. Die Reduktion desselben wird ausgeführt, indem man seine sd. Lsg. in 20 Tln. absolutem A. mit metallischem Na sättigt. Das Bromnatrium scheidet sich ab, und man verd. dann die Fl. mit dem doppelten Volum W. Beim Verjagen des A. auf dem Wasserbade scheidet sich das Apion anfangs ölförmig, beim Erkalten fest werdend ab. In der alkal. Fl. ist eine kleine Menge des neuen Phenols enthalten, welches man in größerer Menge erhält, wenn man das Apion in alkoh. Lsg. einer weiteren Behandlung mit Na unterwirft. Diese Operation kann man öfter wiederholen, denn jedesmal bleibt etwas von dem angewandten Apion unverändert. Die alkal. Fll., welche man auf diese Weise erhält, werden zur Entfernung des Apions mit Ä. behandelt, dann angesäuert u. neuerdings mit Ä. ausgezogen. Die äther. Lsg. läßt beim Verdampfen ein braunes Öl zurück, dessen Hauptmasse bei 251—252° übergeht.

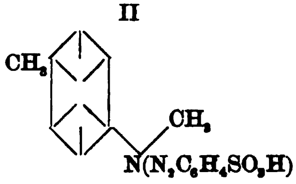
Der *Trioxybenzoldimethyläther*, $C_6H_3.OH.(OCH_3)_2$, bildet ein Öl, das über einer Kältemischung endlich fest wird u. dann bei 24° schm. Mit konz. Kali- oder Natronlauge bilden sich krystallinische, in W. l. Verbb., die sich an der Luft bräunen. Das freie Trioxybenzol wurde zwar aus dem Methyläther dargestellt aber in einer für seine Identifizierung ungenügenden Menge. Zur weiteren Charakterisierung des Trioxybenzoldimethyläthers aus Apion wurde das Monacetylderivat, $C_6H_3.OC_2H_3O.(OCH_3)_2$, dargestellt. Dasselbe bildet, aus A. umkrystallisiert, große, farblose Krystalle, welche bei 68° schm. Vor einiger Zeit (88. 401) hat WILL die Trimethyläther der drei Trioxybenzole beschrieben, und Vff. haben daher versucht, aus ihrer Verb. einen Trimethyläther darzustellen, um denselben mit den Prodd. von WILL vergleichen zu können, unglücklicherweise stimmen indessen die Eigenschaften desselben mit keiner der bekannten Verbb. vollkommen überein. Dieser Trimethyläther, $C_6H_3(OCH_3)_3$, wurde durch Erhitzen des Dimethyläthers mit Jodäthyl bei Ggw. von Kali u. Methylalkohol dargestellt. Das Hauptprod., welches die Zus. des Trimethyläthers hat, sd. bei 248° und nähert sich also dem von WILL angegebenen K. des Trimethyloxyhydrochinons (247°). Das Prod. der Vff. wird nach längerer Zeit in einer Kältemischung fest u. schm. dann bei 14°, während das Oxyhydrochinon von WILL flüssig bleibt. Ein anderer erheblicherer Unterschied liegt darin, daß das Prod. von WILL mit Salpetersäure eine bei 131° schm. Dinitroverb. giebt, während Vff. damit nur eine in gelbbräunlichen Nadeln krystallisierende Verbinduag erhielten, welche bei 200° anfing zu schm. und die Zus. $C_{12}H_8O_6$, besaß, also N-frei war. (RAL. 7. 611—15. [21/6.*].)
SACHSSE.

Eug. Bamberger u. **P. Wulz**, *Zur Charakteristik des Methyl-p-toluidins.* Wie zu erwarten, bildet sich bei Einw. von p-Diazobenzolsulfosäure auf Methyl-p-toluidin (dem Analogon des Tetrahydro-p-toluchinolins) in stark mineralsaurer Lsg. eine sulfierte Diazoamidoverb. neben dem isomeren Farbstoffe. Es entsteht: *Methyl-p-toluidin-o-azobenzolsulfosäure* (I) beim Eintragen von Diazobenzolsulfosäure in die

I



II

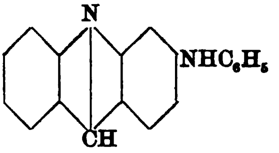


stark schwefelsaure Lsg. von salzsaurem Methyl-p-toluidin. Die Verb. ist spaltbar in Sulfanilsäure u. o-Amido-p-toluidin, identisch mit der von GATTERMANN aus m-

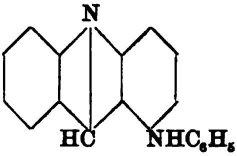
Nitromethyl-p-toluidin erhaltenen Base. o-Amido-p-toluidin wurde in das betreffende Methylimidazol übergeführt, in das Methyläthenyltolylendiamin von NIEMENTOWSKI, das BAMBERGER u. LORENZEN durch Methylierung des *α*, m-Dimethylbenzimidazols darstellten. — Im Filtrate der Farbsäure findet sich, wie beim hydrierten p-Toluchinolin, die sulfierte Diazoamidoverb. (II). Auch Diazobenzolchlorid wirkt auf Methyl-p-toluidin wie auf Tetrahydro-p-toluchinolin. — 1. *Formo-p-toluid*, CH_3—C_6H_4—NH(CHO), aus p-Toluidin u. Ameisensäure. Glasglänzende Prismen, F. 53° (HÜBNER 45°, TOBIAS 52°). — 2. *Methyl-p-toluid*, CH_3—C_6H_4—NCH_3(CHO), grofse Prismen, F. 30°, K. (715 mm) 207—209°. Chlorhydrat, glänzende Nädelchen, F. 119,5°. — 3. *Methyl-p-toluidin-o-azobenzolsulfosäure*, tief violette, glasglänzende Prismen, F. 198—199°. Na-Salz, hochrote, kryst. Flocken. — 4. *Amidomethyl-p-toluidin*, Chlorhydrat, kleine, glasglänzende Prismen, beginnt zu schmelzen bei 175°, zers. sich bei 180—185°. Base: farblose, prismatische Tafeln, F. 43°; identisch mit dem Reduktionsprod. des Nitromethyl-p-toluidins GATTERMANN's. — 5. *αβ-Dimethyl-m-methylbenzimidazol*, durch Sieden des Diamins mit Eg. u. Na-Acetat erhalten. Glänzende Nadeln, F. 141,5—142°, sublimierbar. — 6. *Sulfiertes Benzoldiazoamidomethyl-p-toluidin*. Na-Salz, swl. in W., grofse, glimmerartige Tafeln von Bronzeglanz; Lsg. setzt bald den isomeren Azofarbstoff ab. Ag-Salz, weifse, glänzende Nadeln, scheidet Ag beim Erwärmen ab. Pb-Salz, flache, glänzende Prismen, Ba-, Ca-, Cd-Salz, flimmernde Ndd. Cu-Salz, hellgrüne, kryst. Fällung. Beim Erwärmen werden alle Salzlsgg. rot. Beim Sieden mit Säuren spaltet sich die Säure wie alle Diazoamidoverbb. (B. **24**. 2076—85. 27/7. [15/6.] München. Lab. d. Akad. d. Wiss.) HEFELM.

E. Besthorn u. **W. Curtman**, *Über Anilido- und Oxyakridine*. BERNTHSEN u. HESS (B. **18**. 689) erhielten, vom p-Amidodiphenylamin ausgehend, in minimaler Ausbeute substituierte Akridine, welche man in guter Ausbeute leicht gewinnt, wenn man Diphenyl-m-phenylendiamin (CALM B. **16**. 2791) mit Ameisensäure, Eisessig etc. u. $ZnCl_2$ verschmilzt. Die Vermutung, dafs auf 1 Mol. Diphenyl-m-phenylendiamin 2 Mol. Ameisensäure einwirken u. ein Diakridin unter Abspaltung von $4H_2O$ bilden würden, bestätigte sich nicht, es entstand vielmehr ein Anilidoakridin, welchem entweder die Formel I oder II zukommt:

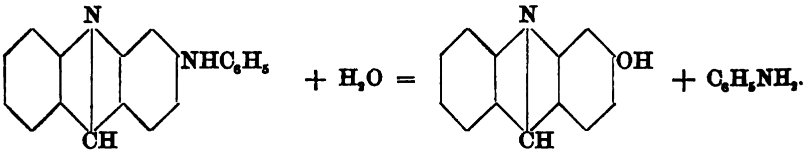
I



II



Anilidoakridine sind rot gefärbte Basen, deren Lsgg. in Ä. u. Bzl. prächtige eosinartige Fluoreszenz zeigen. Die Salze der Mineralsäuren sind dunkelrot, in W. meist swl., zeigen keine Fluoreszenz (im Gegensatze zu den Salzen des Akridins selbst) u. besitzen ausgesprochenen Farbstoffcharakter. Unter Druck mit HCl erhitzt, spalten die Anilidoakridine Anilin ab u. liefern *Oxyakridine*:

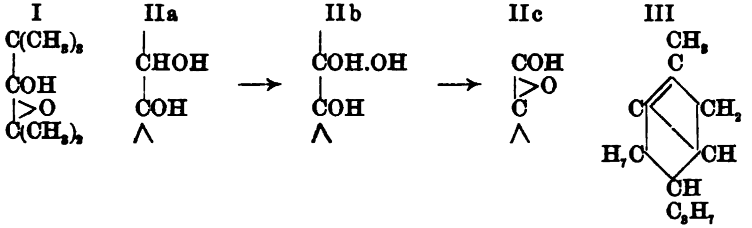


Oxyakridine sind gleichzeitig Basen u. Phenole; die alkal. Lsgg. fluoreszieren grünlich. Die Salze der Mineralsäuren sind gelb u. dissociieren leicht. Oxyakridine

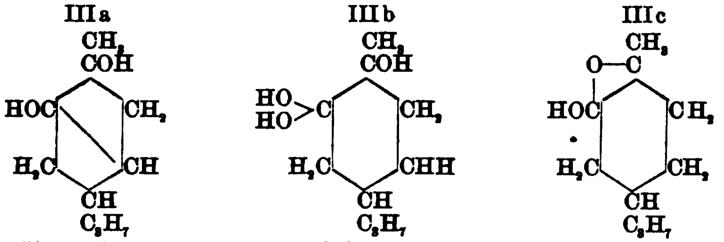
sind auch aus m-Oxydiphenylamin darzustellen. Aus Diphenyl-p-phenylendiamin erhielten Vff. keine Akridinderivate.

1. *Anilidoakridin*, braunrote, platte Nadeln, F. 175—176°, ll. in A., schwerer in Ä., Bzl. u. Toluol. Aus Diphenyl-m-phenylendiamin, $ZnCl_2$ u. Ameisensäure in 90%ig. alkoh. Lsg. (4—5 Stdn. auf 250°) dargestellt. — 2. *Oxyakridin*, gelbe, mikr. Nadeln, F. über 250°. — 3. *Anilidomethylakridin*, aus Diacetyldiphenyl-m-phenylendiamin u. $ZnCl_2$. Rotbraune Krystallbüschel, F. 215—216°, ll. in A. u. Holzgeist, schwerer in Ä. u. Bzl. Salze, ll. in A., swl. in W. — 4. *Oxymethylakridin*, aus voriger Verb. mit HCl unter Druck. Gelbe Nadeln, F. über 250°. — 5. *Anilidophenylakridin*, aus Dibenzoyldiphenyl-m-phenylendiamin u. $ZnCl_2$. Braunrote Nadeln in Büscheln, F. 196—197°. Salze fast unl. in W., l. in A. mit roter Farbe. — 6. *Oxyphenylakridin*, goldgelbe, glänzende Blättchen; Na-Salz, goldgelbe Blättchen. — 7. *Anilidoakridylbenzoësäure*, durch Schmelzen von Diphenyl-m-phenylendiamin und Phtalsäureanhydrid erhalten; kleine rote Kryställchen, F. über 300°. Fast unl. in allen Lösungsmitteln; Salze fast unl. in W., l. in absol. A. — 8. *Oxyakridylbenzoësäure*, braune Nadeln, F. über 250°; Salze der Mineralsäuren dissociieren schon durch sd. W. u. sind ll. in W. (B. **24**. 2039. 48. 27/7.]9/6.] Erlangen.) HEFELMANN.

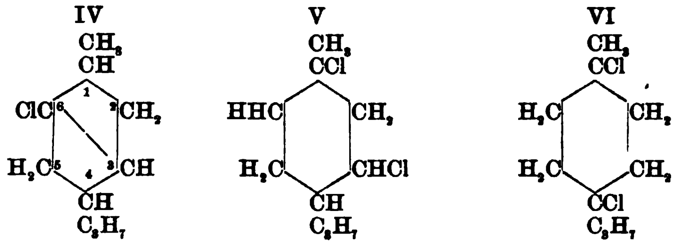
Georg Wagner, *Zur Konstitution des Pinens.* Verfasser kann sich mit der Auffassung WALLACH's über die Entstehungsweise der Verbindung $C_{10}H_{18}O_2$, welche Verfasser als Pinenglykol (**88**. 775) ansprach, WALLACH aber unter dem Namen Pinolhydrat beschrieb, nicht einverstanden erklären. Bei der Oxydation des Pinens soll zunächst unter Lösung der Äthylenbindung Wasser addiert werden u. dann die Lsg. der Diagonalbindung unter Einschiebung von 1 Atom O erfolgen. Pinolhydrat zeigt nach Ansicht des Vfs. die gröfste Ähnlichkeit mit dem von BUTLEROW durch Oxydation des Isodibutylens erhaltenen Oxoctenol, u. besitzt vermutlich eine demselben analoge Konstitution. Dem Oxoctenol kommt nach V. MEYER u. E. NÄGELI die Konstitution (I)



zu, u. Vf. zeigte, dafs Oxoctenol vermutlich das Oxydationsprod. des zugehörigen Glykols ist (IIa, b, c), u. die Bildung des Pinolhydrates ähnlich zu interpretieren ist. Pinen entspricht besser der Formel III u. die Bildung des Pinolhydrates erfolgt wahrscheinlich nach folgendem Schema (IIIa, b, c):



Pinenglykol — Zwischenprod. — Pinolhydrat.



Aufserdem soll nach WALLACH die Addition von $NOCl_2$ an das Pinen in umgekehrter Weise, wie an das Trimethyläthylen, erfolgen, was nach dem Vf. unwahrscheinlich. Auch der Übergang des Pinenhydrochlorids in Camphen wird erklärlicher, wenn für ersteres die Formel IV angenommen wird. Endlich erklärt sich auch der Übergang des Pinens in Dipentenhydrochlorid; die Addition von 2 HCl könnte zur Bildung von V (Limonendihydrochlorid?) führen, es entsteht aber nicht diese Verb., sondern VI., vermutlich ganz analog der von WISCHNEGRADSKY beobachteten Bild. des tertiären Amylalkohols bei Einw. von HCl auf Methylisopropylcarbinol. (B. **24**. 2187—90. 27/7. [14/6.] Warschau.) HEFELMANN.

Alphonse Seyewetz, *Einwirkung des Phenylhydrazins auf Phenole.* Die einzigen Verbb. zwischen Phenylhydrazin u. Phenolen sind bisher die, welche BAEYER u. KOCHENDÖRFER (**89**. II. 744) mit Phloroglucin u. Resorcin beschrieben haben. Aufserdem kennt man Verbb. des Phenylhydrazins mit Phenolen, die einen entschieden sauren Charakter haben (Pikrinsäure, Gallussäure). Vf. hat nun diese Unterss. aufgenommen u. systematisch die mono-, di- u. trivalenten Phenole auf ihre Verbindungsfähigkeit mit Phenylhydrazin geprüft. Das Phenol, Kresol u. Naphtol verbinden sich unter keinen Umständen. Zweiatomige Phenole verhalten sich ganz anders. Man stellt eine konz. wss. Lsg. des Phenols her u. setzt eine Lsg. von Phenylhydrazin in etwas mit Essigsäure angesäuertem W. hinzu. Nach einigen Minuten scheidet sich die Verb. ab, wird mit etwas angesäuertem W. ausgewaschen u. aus sd. Bzl. umkrystallisiert. Mit *Resorcin* erhielt Vf. dieselbe Verb. wie BAEYER u. KOCHENDÖRFER. Mit *Hydrochinon* entstand noch leichter die Verb. $C_6H_4(OH.C_6H_5NH.NH_2)_2$ in seideglänzenden Blättchen, welche bei 70—71° schm. u. sich an der Luft wenig ändern; durch Alkalien u. Säuren wird die Verb. zers. Mit *Orcin* entstand in derselben Weise die Verb. $C_6H_3.OH(OH.NH_2.NH.C_6H_5)_2$, die sich an der Luft unter Gelbfärbung verändert. *Brenzkatechin* scheint sich mit Phenylhydrazin nicht verbinden zu können. Die dreiatomigen Phenole verbinden sich mit dem Phenylhydrazin weit schwieriger als die zweiatomigen. (Cr. **113**. 264—67. [3/8.*].) SACHSSE.

J. E. Marsh u. **J. A. Gardner**, *Untersuchungen über die Terpene. Über Camphen.* Camphen, welches durch Erhitzung von Terpentinchlorhydrat mit Kaliumacetat und Essigsäure in kupfernen Autoklaven dargestellt war, wurde mit verd. HNO_3 oxydiert, indem auf 20 g Camphen 133 ccm HNO_3, D. 1,42 u. 267 ccm W. angewandt wurden. Es schieden sich aus dem eingeengten Rkprod. Krystalle aus, die aus Ä. umkrystallisiert wurden; die Zus. ist $C_{10}H_{14}O_6$, F. 184—185°; die Substanz ist eine neue dreibasische Säure, *Camphoylsäure*, deren Bariumsalz die Formel $BaC_{10}H_{12}O_6$ besitzt. Bei Erhitzung unter gewöhnlichem Druck schm. die Camphoylsäure, spaltet dann CO_2 ab, und bei 300° geht das Anhydrid einer neuen Säure, das *Camphopyrsäureanhydrid*, über; dasselbe hat F. 178—179° und die Formel $C_9H_{12}O_3$; aus Ä. krystallisiert es in Nadeln und sieht dem Anhydrid der Camphersäure sehr ähnlich. Durch Lösen des Anhydrids in Alkalien u. Ausfällen mit Säuren wird die *Camphopyrsäure*, $C_9H_{14}O_4$, in farblosen bei 209° schm. Krystallen erhalten; deren Barium-

salz, $BaC_9H_{12}O_4 + H_2O$, ist in W. sll. Die Camphopyrsäure ist also die nächst niedere Homologe der Camphersäure, und während diese eine substituierte Glutarsäure ist, $C_6H_{10}<^{CH.CH_2.CO_2H}_{CH.CO_2H}$, ist die Camphopyrsäure als substituierte Bernsteinsäure aufzufassen, $C_6H_{10}<^{CH.CO_2H}_{CH.CO_2H}$, womit es auch übereinstimmt, daſs sie wie die übrigen substituierten Bernsteinsäuren mit Resorcin ein Fluoresceïn giebt. Die Camphoylsäure hat wahrscheinlich die Formel $C_6H_{10}<^{C(CO_2H)_2}_{CH.CO_2H}$. — Bei der Destillation von Camphoylsäure entsteht neben dem Camphopyrsäureanhydrid eine der Camphopyrsäure isomere Säure, die *Isocamphopyrsäure*, $C_9H_{14}O_4$, welche bei etwa 160° schm. und in A. viel leichter l. ist als das Camphopyrsäureanhydrid. Bei der Destillation geht die Isosäure zum Teil in das Camphopyrsäureanhydrid über. Vielleicht stehen die beiden Säuren zu einander in demselben Verhältnis, wie Cis- u. Transcamphersäure; doch ist die Überführung der Camphopyrsäure in die Isosäure mit Hilfe des Säurechlorids bis jetzt noch nicht gelungen.

Beim Erhitzen von Camphen mit Phosphorpentachlorid in einer Lsg. in Phosphortrichlorid oder Phosphoroxychlorid wurde kein Chlorderivat des Camphens rein gewonnen; vielmehr entstand als Hauptprod. der Rk. eine flüssige Verb. der Formel $C_{10}H_{14}PCl_3$, welche K_{17-18}. 160—170° hat und beim Stehen krystallinisch erstarrt. Durch W. oder verd. Alkalien wird die Verb. nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{14}PCl_3 + 2H_2O = C_{10}H_{14}ClPO_2H_2 + 2HCl$$

in HCl und die Säure $C_{10}H_{14}ClPO_2H_2$ gespalten. Die ursprüngliche Verb. ist demnach *Chlorcamphenylphosphorigsäurechlorid*, $P\begin{cases}C_{10}H_{14}Cl\\Cl\\Cl\end{cases}$, die daraus entstandene Säure *chlorcamphenylphosphorige Säure*, $P\begin{cases}C_{10}H_{14}Cl\\OH\\OH\end{cases}$. (JCh. **59.** 648—55. Oxford.)

Bodländer.

Léo Vignon, *Schmelzpunkt gewisser Systeme aus zwei organischen Verbindungen (Kohlenwasserstoffen).* Die Schmelzpunkte von Gemischen aus wechselnden Mengen je zweier der folgenden Kohlenwasserstoffe wurden untersucht: Naphtalin, F. 80°, und Diphenyl, F. 70,5°, Naphtalin u. Phenanthren, F. 98°, Naphtalin u. Triphenylmethan, F. 90°, Diphenyl u. Phenanthren, Diphenyl u. Triphenylmethan, Anthracen, F. 213°, und Diphenyl, Anthracen u. Triphenylmethan, Anthracen u. Phenanthren, Anthracen u. Naphtalin. Bei denjenigen Gemischen, die kein Anthracen enthalten, sind die beobachteten FF. viel niedriger als die nach der Mischungsregel berechneten; die Kurven der FF. zeigen einen Richtungswechsel, der den folgenden Verbb. entspricht: 1 Mol. Naphtalin mit 2 Mol. Diphenyl, 2 Mol. Naphtalin mit 1 Mol. Phenanthren, 1 Mol. Naphtalin mit 1 Mol. Triphenylmethan, 2 Mol. Diphenyl mit 1 Mol. Phenanthren, 2 Mol. Diphenyl mit 1 Mol. Triphenylmethan. Bei denjenigen Gemischen, die Anthracen enthalten, steigt F. regelmäſsig mit dem Gehalt an diesem und ist immer etwas höher als der berechnete F. (Cr. **113.** 133—36. [20/7*.].) Bodl.

A. G. Perkin, *Einwirkung von Salpetersäure auf Anthracen.* Fügt man fein gepulvertes Anthracen in kleinen Mengen zu einer Mischung aus einem Teil rauchender HNO_3, D. 1,5, und 2 Teilen Nitrobenzol, so entsteht ein Gemisch von Anthrachinon mit dem bei 292° schm. Körper $C_{14}H_8N_2O_4$, der in gelben Nadeln krystallisiert; bei Anwendung von viel Anthracen bildet sich daneben ein bei 140° schm. Körper der Zus. $C_{14}H_9NO_2$, der mit dem von Liebermann und Lindemann durch die Einwirkung von Alkalien auf Anthracennitrat dargestellten *Nitrosoanthron*,

$C_6H_4<{CO \atop CH(NO)}>C_6H_4$, identisch ist. Letztere Verb. geht beim Eintragen in ein Gemisch von rauchender HNO_3 und Nitrobenzol vollständig in den gelben Körper $C_{14}H_8N_2O_4$ über und der letztere ist demnach als *Nitrosonitroanthron* aufzufassen. Dieses von der Konstitution $C_6H_4<{CO \atop C(NO_2)NO}>C_6H_4$ ist schon von LIEBERMANN u. LANDSHOFF dargestellt worden, die ihm aber einen 30° niedrigeren F. zuschrieben. Bei einer Darst. des Nitrosonitroanthrons nach der Vorschrift von LIEBERMANN und LANDSHOFF zeigte sich, dafs ihm der F. 288—290° zukomme, dafs es also in der That identisch ist mit dem vom Vf. erhaltenen Prod. Bei der Reduktion des Nitrosonitroanthrons durch Eintragen in eine sdd. alkoh. Lsg. von Natriumsulfid wird daraus Nitrosoanthron zurückgebildet.

Anders verläuft die Rk., wenn man Anthracen in ein Gemisch aus einem Teil rauchender HNO_3, 2 Teilen Nitrobenzol u. 3 Teilen A. einträgt; es bildet sich dabei ein bei 160° schm., in schönen, farblosen Krystallen erhaltener Körper der Zus. $C_{14}H_{10}.C_2H_5NO_3$, welcher, wie sich aus der kryoskopischen Untersuchung ergab, das entsprechende Molekulargewicht besitzt. Der Körper hat die Konstitution $C_6H_4<{CH(OC_2H_5) \atop CH(NO_2)}>C_6H_4$ und ist ein *Anthracenäthylnitrat*, was daraus hervorgeht, dafs er bei Dest. mit HJ in Dihydroanthracen und Jodäthyl zerfällt, während der Stickstoff in Form von nitrosen Dämpfen entweicht. Durch kochende Alkalien wird das Anthracenäthylnitrat in ein Gemisch von Nitrosoanthron und von einer weifsen, bei 224—225° schmelzenden Substanz $C_{14}H_9NO_2$ verwandelt, die mit Nitrosoanthron und mit Isonitrosoanthrachinon isomer ist und wahrscheinlich die Konstitution $C_6H_4<{C(OH) \atop C(NO)}>C_6H_4$ besitzt. Diese Substanz, *Pseudonitrosoanthron*, löst sich in Alkalien mit tief orangegelber Farbe; beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht ein in farblosen Nadeln krystallisierendes, bei 153—154° schmelzendes Acetylderivat $C_{14}H_8NO_2.C_2H_3O$. Bei Behandlung mit NH_3 oder beim Kochen mit verd. H_2SO_4 wird Anthracenäthylnitrat fast vollständig in Nitrosoanthron verwandelt.

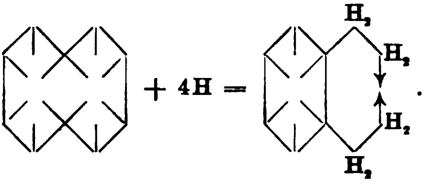
In analoger Weise wie das Anthracenäthylnitrat entsteht das diesem ganz ähnliche, bei 183° schm. *Anthracenmethylnitrat*, $C_6H_4<{CH(OCH_3) \atop CH(NO_2)}>C_6H_4$, welches ebenfalls beim Kochen mit Alkalien Nitrosoanthron und Pseudonitrosoanthron bildet. (JCh. **59.** 634—48.) BODLÄNDER.

M. Krüger, *Nachtrag zum Pyridinbetaïn* (**91.** I. 878). Die Eigenschaft, bei der Einw. von Natriumamalgam in einen Körper überzugehen, der sich in alk. Lösung beim Erwärmen intensiv blau färbt, kommt allen Pyridiniumverbb. zu, welche durch Addition von Pyridin zu halogensubstituierten Körpern der Fettreihe entstanden sind; auch bei Reduktion mit Zinkstaub oder Zinkeisenstaub in wss. oder alkoh. Lösung tritt dieselbe Erscheinung auf. Die Reduktionsprodd. sind, wie HOFMANN gezeigt hat, Doppelbasen, u. auf diese selbst, nicht auf Nebenprodd. der Rk., ist die Blaufärbung zurückzuführen, da auch die aus Pyridinmethyljodid mit Natriumamalgam erhaltene, als Öl abgeschiedene reine Doppelbase in wss. Lsg. mit Natronlauge die Blaufärbung beim Erwärmen giebt.

Auch das *Pyridinmonochlorhydrin*, $C_5H_5N<{C_3H_5(OH)_2 \atop Cl}$ giebt dieselbe Rk., es entsteht bei 6—8-stündigem Erwärmen von Pyridin mit Monochlorhydrin u. bildet aus Ä. rhombische Blättchen oder wetzsteinförmige Krystalle vom F. 105—107°. Das Platindoppelsalz, $(C_8H_{12}NO_2Cl)_2PtCl_4$, hat F. 180°, das Golddoppelsalz, $C_8H_{12}NO_2Cl.AuCl_3$, hat F. 122°. Bei der Oxydation mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung geht es quantitativ in *Pyridinbetaïn* über. Derselbe Körper entsteht

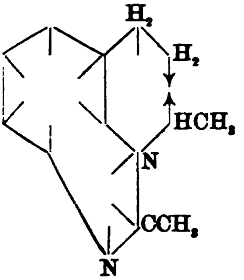
auch aus Pyridincholin bei der Oxydation mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung. (Jpr. [2.] **44**. 130—36.) BODLÄNDER.

Eug. Bamberger und **P. Wulz,** *Über vierfach hydriertes o-Amidochinaldin.* 3. Mitt. *Über hydrierte Chinoline.* Führt man in bicyclische Systeme 4 Atome H additionell ein, so wird der hydrierte Teil des Mol. alicyclisch, d. h. er erhält aliphatische Eigenschaften:

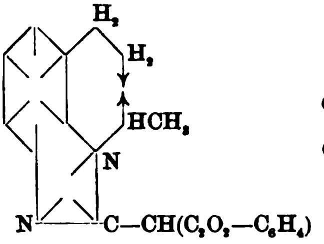


Ein o-amidiertes Tetrahydrochinolin mufs gemäfs dieser Anschauung die Eigenschaften eines o-Phenylendiamins besitzen. Tetrahydro-o-amidochinaldin verhielt sich thatsächlich wie ein Benzol-o-diamin, färbt sich tiefrot mit $K_2Cr_2O_7$, $FeCl_3$ u. lieferte mit sd. Eisessig ein Amidazol, das sich wie ein Amidazol der Benzolreihe verhielt. Die Amidazole des Hydrochinolins nennen Vff. „*Tetrahydro-peri-chinimidazole*". — 1. *Tetrahydro-o-amidochinaldin*, aus o-Amidochinaldin durch Sn u. HCl, feine gelbliche Nadeln. — 2. *α-Methyltetrahydro-peri-chinaldimidazol* (I), aus voriger Verb. durch Behandlung mit Eisessig und Na-Acetat gewonnen. Stark glänzende, breite Nadeln aus Lg., F. 110°. Äufserst beständige, starke Basis, giebt keine Färbung mit $FeCl_3$. — 3. *Phtalon aus α-Methyltetrahydro-peri-chinaldimidazol* (II), aus voriger Verb. und Phtalsäureanhydrid, gelbe Krystalle, sublimieren in feinen, glänzenden Nadeln.

I



II



III

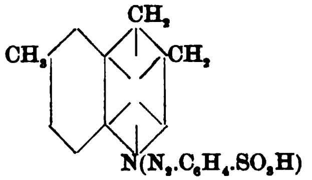
$$\begin{matrix} C_9H_9(CH_3) = N \\ C_9H_9(CH_3) = N \end{matrix} > C_2O_2C_6H_4.$$

Die methylierten Amidazole des Bzl. teilen, wie später gezeigt werden soll, mit dem Chinaldin die Kondensationsfähigkeit der CH_3-Gruppe. Vff. wiesen nach, dafs sich bei genannter Kondensation die CH_3-Gruppe des Amidazolkernes, nicht aber die des Chinaldins beteiligt; Tetrahydrochinaldin mit Phtalsäureanhydrid erhitzt, liefert keinen dem Chinophtalon entsprechenden Hydrofarbstoff, sondern einen Körper, der beim Sieden mit verd. Säuren unter Bildung von Tetrahydrochinaldin zers. wird und seinem Bau nach dem Phtalanil (III) entsprechen dürfte. — Zum Schlusse weist BAMBERGER die mifsverständliche Auffassung HINSBERG's (**90**. II. 1036) seiner zentrischen Naphtalin- u. Chinolinformeln zurück und wiederholt, dafs dieselben nur ein symbolischer Ausdruck der Ansicht sind, dafs in aromat. Verbb. aktuelle Valenzen (entsprechend denen der CH_4-Reihe) und potentielle vorhanden sind, welche von den aktuellen zwar different sind, aber bei Gleichgewichtsstörungen in diese übergehen. (B. **24**. 2049—55. 27/7. [9/3.] München, Lab. d. Akad. d. Wiss.) HEFELMANN.

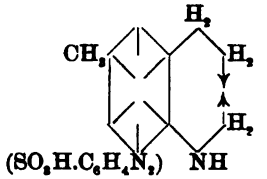
Eug. Bamberger u. **P. Wulz,** *Über Homologe des Tetrahydrochinolins.* 4. Mitt. *Über hydrierte Chinoline.* Das Hydrierungsgesetz erwies sich als zu Recht bestehend

auch bei den Homologen des Tetrahydrochinolins. Tetrahydro-o-toluchinolin zeigte die Charaktere eines methylierten o-Toluidins: unter Ausschlufs von Mineralsäuren liefert es unter Einw. eines Diazosalzes Krystalle der Formel: $C_{10}H_{12}$: $N(N_2—R)$, in Form des neutralen Salzes oder mit Säure dagegen einen Azofarbstoff, der als Spaltungsprod. p-Amidotetrahydro-o-toluchinolin ergiebt. Vers. man die Diazoamidoverb. in alkoh. Lsg. mit einem Tropfen HCl oder H_2SO_4, so tritt momentan Violettrotfärbung, Umlagerung in den isomeren Azofarbstoff, ein. Das Tetrahydro-p-toluchinolin erweist sich dagegen als vollkommenes Analogon des Methyl-p-toluidins und ganz verschieden von der entsprechenden o-Verb. Das Chlorhydrat letzterer, mit Diazosulfanilsäure versetzt, wird intensiv gerötet, die p-Base scheidet erst gelbliche Flocken einer sulfierten Diazoamidoverb. (I) und allmählich erst den Azofarbstoff (II) aus:

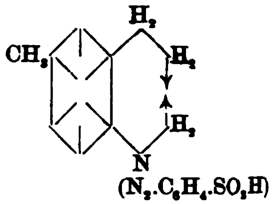
I



II

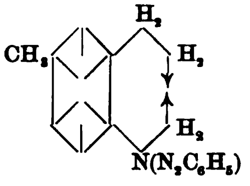


III



letzteren jedoch in überwiegender Menge bei Ggw. freier Mineralsäure. Die Spaltung desselben ergiebt Sulfanilsäure und Tetrahydro-o-amidochinolin das Homologe des Tetrahydro-o-amidochinaldins. Die Base liefert auch mit sd. Eg. ein Chinimidazol. Der die Farbstoffbildung störende Einflufs der CH_2-Gruppe des hydrierten p-Toluchinolins zeigt sich auch in der Bildung einer isomeren Säure (III), einer sulfierten Diazoamidoverb. Ein gleiches Verhalten zeigt methyliertes p-Toluidin. Bei Ggw. von Mineralsäure entsteht stets ein Gemenge von sulfierter Amidoazo- u. Diazoamidoverb., bei Ausschlufs von Mineralsäure dagegen lediglich die Diazoamidoverb. (IV) — zweifach in o- u. p-Stellung — methyliertes Tetrahydrochinolin ergab bei Einw. von Diazoverbb. die Charaktere des asymmetr. Xylidins. — Tetrahydro-o-toluchinolin ist seinen Funktionen nach mithin ein alkyliertes o-Toluidin, Tetrahydro-p-toluchinolin ein alkyliertes p-Toluidin, und Tetrahydro-o-p-Xylochinolin ein alkyliertes as. Xylidin.

IV.



1. *Tetrahydro-o-toluchinolin.* Scharf riechendes Öl, K. (717 mm) 255—257°. *Chlorhydrat*, weifse Kryställchen, bezw. diamantglänzende Täfelchen, F. 214°; monoklin: p : c = 112° 26′; p : p = 66° 0′. — *Acetylverb.* Glasglänzende Prismen, F. 53—54°, K. 297—298° (717 mm). — *Nitrosoverb.* Farblose, dünne, sechsseitige Täfelchen, F. 51°, monokl. — *Benzoldiazoamidotetrahydro-o-toluchinolin*, gelbe, feine Nädelchen, F. 99°. — *Tetrahydro-o-toluchinolin-p-azobenzolsulfosäure*, braunviolette Nädelchen: färbt Seide und Wolle in saurem Bade orangegelb, jedoch noch unechter als Tropäoline. Na-Salz, ll. in W., zwl. in A. — *p-Amidotetrahydro-o-toluchinolin*, farblose, glasglänzende Prismen, F. über 310°. Monosymmetrisch : a : b : c = 2,3876 : 1 : 8836; β = 77° 46,9′. Zeigt alle Rkk. eines p-Phenylendiamins; färbt sich smaragdgrün in HCl-Lsg. mit $FeCl_3$. — 2. *Tetrahydro-p-toluchinolin.* Zu silberweifsen, prismat. Tafeln erstarrendes Öl, K. (712 mm) 262,3°, F. 38°. — *Chlorhydrat* weifse Nädelchen, F. 189°. — *Acetylverbindung.* Farbloses Öl, K. (719 mm) 302—305°. — *Nitrosoverb.*, gelbliche, dünne Tafeln, F. 65°, oder 2 cm lange Nadeln; monoklin : a : c = 108°, 41′. a : r = 144°, 30′. — *Benzoldiazoamido-p-toluchinolin*, atlasglänzende Prismen, F. 74,5°. — *Tetrahydro-*

p-toluchinolin-o-azobenzolsulfosäure, dunkelviolettes Krystallpulver. — *o-Amidotetrahydro-p-toluchinolin*, farblose, glasglänzende Prismen, Zers. b. 216°. Giebt die Rkk. des o-Phenylendiamins. — *α-Methyl-m-methyltetrahydro-peri-chinimidazol*, Nadeln oder glänzende Prismen, F. 163°. Pikrat, Krystallpulver, Chromat glasglänzende, gelbe Nadeln. Chloroplatimat orangegelbe, glasglänzende Nadeln. — *Sulfiertes Benzoldiazoamidotetrahydro-p-toluchinolin*. Ba-Salz flimmernde, weiſse Blättchen. — 3. *Tetrahydro-o-p-xylochinolin*, Hydrochlorat glasglänzende, groſse Prismen; rhombisch : a : b : c = 0,6694 : 1 : 1,0880; [0 = 111]; q = [021]. F. 212°. Base: farbloses Öl, K. (720 mm) 272—273°. — *Acetylverb.*, farbloses, zähflüssiges Öl, K. (719 mm) 313,5°. — *Nitrosoverbindung*, schwache gelbliche Nadeln, F. 42°. — *Benzoldiazoamidotetrahydro-o-p-xylochinolin*, dünne, starkglänzende Prismen, F. 88—89°. Mineralsäuren spalten wie folgt: $C_{11}H_{14}N\text{-}N_2\text{-}C_6H_5 + H_2O = C_{11}H_{14}NH + C_6H_5OH$. (B. **24**. 2055—76. 27/6. [15/6.] München, Lab. d. Akad. d. Wiss.). HEFELMANN.

G. v. Georgievics, *Oxydationsversuche in der Chinolinreihe*. Bei der Oxydation von Chinolinderivaten hat man gefunden, daſs die im Benzolkerne substituierten Derivate sich dem Chinolin analog verhalten, indem sie unter Zerstörung des Benzolkernes Pyridin-o-dicarbonsäure, sog. Chinolinsäure geben. Auch einige im Pyridinkerne substituierte Chinolinderivate zeigen ein ähnliches Verhalten. Ganz verschieden verhalten sich andere Derivate des Chinolins, die entweder im Pyridinkerne substituiert oder Additionsprodd. desselben sind. Nach alledem schien es also, als ob der Verlauf der Oxydation bei im Benzolkerne substituierten Chinolinen von der Stellung und der Natur der substituierenden Gruppen unabhängig sei. Vf. machte es sich nun zur Aufgabe, zu erforschen, ob denn wirklich die im Benzolkerne substituierten Chinolinderivate unter allen Umständen bei der Oxydation Chinolinsäure geben, und ob die Stellung und Natur der substituierenden Gruppen hierbei ganz ohne Einfluſs ist. Aus den Resultaten dieser Verss. lassen sich nun folgende Schlüsse ziehen. Die im Benzolkerne substituierten Derivate des Chinolins, sowie auch dieses selbst, geben nicht unter allen Umständen bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Chinolinsäure. So giebt, in konz. schwefelsaurer Lsg. oxydiert, weder die α-Chinolinbenzcarbonsäure, noch das p-Toluchinolin und die demselben entsprechende Carbonsäure Chinolinsäure. Das p-Toluchinolin und die p-Chinolinbenzcarbonsäure geben auch unter andern Umständen bei der Oxydation mit Permanganat in saurer Lsg. keine Chinolinsäure. Der Verlauf der Oxydation ist verschieden, je nach den Bedingungen, unter welchen dieselbe vorgenommen wird. Am deutlichsten zeigt sich dies beim Chinolin selbst, welches bei der Oxydation in konz. schwefelsaurer Lsg. Chinolinsäure bei jener in verd. schwefelsauren Lsg. m-Chinolinbenzcarbonsäure giebt. Der Verlauf der Oxydation von im Benzolkerne substituierten Chinolinderivaten hängt ferner von der Stellung der substituierenden Gruppen ab. Denn während bei der Oxydation in konz. schwefelsaurer Lsg. aus o-Chinolinbenzcarbonsäure eine allerdings nur geringe Menge von Chinolinsäure gebildet wird, geben die Ana- und p-Chinolinbenzcarbonsäure bei derselben Rk. keine Spur dieser Substanz. Der Verlauf der Oxydation hängt schlieſslich auch von der Natur der substituierenden Gruppen ab. Denn während die Oxydation der p-Chinolinbenzcarbonsäure in alkal. Lsg. sehr leicht und vollständig unter Bildung von Chinolinsäure und einer Carbonsäure des Nitrobenzols verläuft, kann die entsprechende Sulfosäure, trotz eines kleinen Überschusses an Oxydationsmittel nicht vollständig oxydiert werden, da hier die Oxydation nur unter tieferem Eingriff in das Molekül, wie die reichliche Bildung von Oxalsäure beweist, vor sich geht. (MCh. **12**. 304. 17. Juni.) SACHSSE.

Nicolai Kruskal, *Über einige Saponinsubstanzen*. Nach einer historischen Einleitung über Radix Saponariae albae, Sapindus Saponaria L., Chamaelirium luteum, Asa Gray u. andere saponinhaltige Pflanzen geht Vf. zu einer Darlegung des heutigen Standpunktes über die Saponine u. ihre verschiedenen Darstellungsmethoden über.

Er stellte aus den 3 erstgenannten Drogen mittels der Bleimethode von KOBERT u. POCHORUKOW (88. 927) u. dem Magnesiaverfahren von GREENE die betr. Sapotoxine dar. Das aus Radix Saponariae albae gewonnene Sapotoxin nennt Vf. *„levantisches* Sapotoxin". Alle 3 Sapotoxine sind ll. in W. Das Sapindus Saponin, Senegin, die Quillajasäure, das Quillajasapotoxin, das levantische Sapotoxin u. das Chamälirin lassen sich mit alkoholfreiem Chlf. ausschütteln, u. nur das Chamälirin geht in Amylalkohol über; die Sapotoxine sind ferner nicht dialysierbar. Gegen die üblichen Alkaloidreagenzien verhalten sie sich bald mehr, bald weniger charakteristisch. Die Elementaranalsyse führte zu der Zus. $C_{17}H_{28}O_{11}$ für das levantische Sapotoxin, für das Sapindus Saponin $C_{34}H_{54}O_{21}$, für Chamälirin $C_{18}H_{32}O_{9}$, für eine Quillajasäure, von MERCK bezogen, $C_{20}H_{32}O_{10}$, ein Sapotoxin aus derselben Fabrik $C_{17}H_{28}O_{11}$, für Senegin von MERCK, welches nach späteren Ermittelungen kein einheitliches Prod. vorstellte, $C_{17}H_{26}O_{10}$. Weitere Verss., welche sich auf die Spaltung der Saponinsubstanzen bezogen, stellten fest, dafs dieselben nicht glatt Sapogenin u. Glykose geben, sondern dafs dabei sich ein dritter Körper bildet, von dessen Eigenschaften nur die Flüchtigkeit bekannt ist. Die verschiedenen Saptoxinarten aus Quillajarinde, Seifennüssen, Senegawurzel u. weifser Seifenwurzel unterscheiden sich chemisch nur durch die verschiedene Menge von Hydratwasser u. liefern daher identische Spaltungsprodd. Die beiden Quillajasäuren (von KOBERT u. von MERCK) sind von den Sapotoxinen wesentlich verschieden zusammengesetzt u. liefern daher auch ein anderes Spaltungsprod.; unter einander unterscheiden sich die Säuren nur durch eine Methylgruppe. Die Tabelle der Spaltungsprodd. sei nachstehend wiedergegeben:

I. $2C_{17}H_{26}O_{10} + 7H_2O = 4C_6H_{12}O_6 + (C_5H_8O)_2H_2O$,
Senegin MERCK — Senegenin

II. $2C_{17}H_{26}O_{10} + 7H_2O = 4C_6H_{12}O_6 + (C_5H_8O)_2H_2O$ (Sapotoxin-Sapogenin),
Sapotoxin KOBERT

III. $(2C_{17}H_{26}O_{10} + H_2O) + 6H_2O = C_6H_{12}O_6 + (C_5H_8O)_2H_2O$ („ „),
Sapotoxin MERCK

IV. $(2C_{17}H_{28}O_{10} + H_2O) + 6H_2O = 4C_6H_{12}O_6 + (C_5H_8O)_2H_2O$ („ „),
Sapindus-Sapotoxin

V. $2(C_{17}H_{26}O_{10} + H_2O) + 5H_2O = 4C_6H_{12}O_6 + (C_5H_8O)_2H_2O$ („ „),
Levant. Sapotoxin

VI. $2C_{19}H_{30}O_{10} + 8H_2O = 4C_6H_{12}O_6 + 2C_7H_{14}O_2$ (Quillajasäure-Sapogenin),
Quillajasäure KOBERT

VII. $2C_{20}H_{32}O_{10} + 8H_2O = 4C_6H_{12}O_6 + 2C_8H_{16}O_2$ (Quillajasäure-Methylsapogenin).
Quillajasäure MERCK

Zur quantit. Bestimmung des Saponingehaltes der Drogen existiert eine Methode von CHRISTOPHSOHN (Barytmethode), eine zweite, bei der das Dekokt statt mit Baryt mit Magnesia behandelt wird, u. das dabei gebildete Magnesiasaponin durch A. in seine Komponenten wieder zerlegt wird. Nach den Prüfungen des Vfs. stimmen zwar beide Methoden einigermafsen in ihren Ergebnissen überein, weichen aber von den Zahlen, welche CHRISTOPHSOHN für seine weifse Seifenwurzel erhielt (13—15% Saponin), wesentlich ab. Vf. erhielt nach der

	Barytmethode	Magnesiamethode
aus Rad. Sapon. alb.	8,39	7,96% Saponin
„ Rad. Chamaelirii lutei . .	9,55	9,52 „ „
„ Fruct. Sapindi Sapon. . .	6,34	6,13 „ „

Bei den Versuchen über die Wirkung der von den Vff. gewonnenen Subst. bei intravenöser Injektion zeigte es sich, dafs das Sapotoxin der Saponaria alba dem aus der Quillajarinde von KOBERT und PACHORUKOW dargestellten in qualitativer Hinsicht sehr ähnlich ist, ohne indessen damit identifiziert werden zu können. Das

Sapotoxin der Seifennüsse (Sapindus) wirkt noch bedeutend schwächer als das levantische, obwohl schon dieses im Vergleich mit dem Quillajasapotoxin als teilweise entgiftet bezeichnet werden mufs. Das Chamälirin besitzt nur äufserst schwachtoxische Eigenschaften; es gehört eigentlich schon zur Gruppe unwirksamer Bitterstoffe. Per os gegeben, werden die drei Subst. von Kaninchen reaktionslos vertragen. Bei subkutaner Applikation des Unterschenkels wirken die drei Subst. bei Kaltblütern lähmend auf die sensiblen Nerven, bei Einspritzung unter die Haut des Rückens erfolgte keine Wirk. Bei Subkutanapplikation an Warmblütern wurde nicht nur Anästhesie, sondern auch Eiterung, verbunden mit heftigen Schmerzen, hervorgerufen. Diese Eiterung tritt auch ein, wenn die Injektionsfl. durch Kochen sterilisiert wird, u. dürfte ebenso, wie die durch Crotonolsäure u. ihre Salze, wie durch die verschiedenen Solvinsubstanzen u. durch quillajasaures Natron, Sapotoxin u. Senegin zu denjenigen Formen der Eiterung gehören, zu deren Entstehung Staphylokokken u. Streptokokken nicht unbedingt nötig sind, sondern die einen sterilen Eiter liefern können. Die Saponinsubstanzen sind allgemeine Protoplasmagifte, bewirken, ganz analog ihrer deletären Einw. auf periphere Nerven u. auf die willkürliche Muskulatur, auch eine mehr oder weniger vollständige Lähmung des Herzprotoplasmas. Auch das Gewebe des Blutes wird durch sie verändert, indem die roten Blutkörperchen teilweise aufgelöst werden, wodurch das Blut lackfarbig u. eigentümlich dunkel wird. Es scheint eine Eigentümlichkeit aller Saponinsubstanzen zu sein, dafs sie auf den Bluddruck selbst bei Injektion von mehr als tödlichen Dosen nicht unmittelbar einwirken, während kurz vor dem Tode der Blutdruck allerdings beträchtlich erniedrigt wird. Sie wirken ferner auf die Gefäfse der Niere eines Warmblüters erweiternd, u. zwar das Chamälirin am stärksten, das levantische Sapotoxin am schwächsten; das Sapindussapotoxin steht in der Mitte. (Arb. d. pharmakol. Inst. Dorpat [herausg. von R. Kobert] 6. 1—88.) Proskauer.

Nicolai Kruskal, *Über Agrostemma Githago L.* Nach des Vfs. Untersuchungen enthalten die Samen der Kornrade eine der Quillajasäure ähnliche Saponinsubstanz nicht, dagegen aber eine dem Sapotoxin ähnliche, welche als *Agrostemma-sapotoxin* bezeichnet wird. Ihre Bruttozus. ist dieselbe, wie diejenige des levantischen Sapotoxins u. des Quillajasapotoxins, jedoch sind die Körper, wie dies besonders die physiol. Wirk. beweist, nicht identisch. Die Spaltung mit Säuren geht nach der Gleichung vor sich: $(2C_{17}H_{26}O_{10} + H_2O) + 6H_2O = 4C_6H_{12}O_6 + (C_5H_8O)_2H_2O$. Mittels der Barytmethode bestimmte der Vf. den Gehalt an Sapotoxin in der Kornrade zu 6,17% (im Mittel). Zum forensischen Nachweis der Kornradesamenpulver im Mehle mufs man die mkr. u. chem. Unters. anwenden; bei ersterer ist der Bau u. das Verhalten des Endosperms charakteristisch. Chemisch kann man die Farbenrk. von Vogel am alkoh.-äther. Extrakte oder die Petermann'sche Methode verwenden (BBlg. 1879). Endlich mufs mit dieser Prüfung auch die physiologische Hand in Hand gehen.

Das Agrostemma-Sapotoxin besitzt für die Schleimhäute der Nase, des Mundes u. des Auges irritierende Eigenschaften, steht in Bezug auf die Wirkung auf die Muskulatur dem Quillajasapotoxin an Intensität nicht nach, hebt in 0,5%iger Lsg. die Lebensfähigkeit der Nervenstämme schnell auf u. ähnelt auch hinsichtlich seiner Wirk. auf das isolierte Froschherz dem Quillajasapotoxin. Es l. die roten Blutkörperchen des Pflanzen- u. Fleischfresserblutes in 1—2%igen Blutkaligemischen noch bei einer Verd. von 1:15000 auf, wobei sich das Stroma feinflockig ausscheidet, u. hebt ferner die Abrinwirk., was Hämoglobin anlangt, auf. Katzenblut wird viel schneller, als Pferde- u. Rinderblut gelöst. Ebenso verhält es sich mit den vom Serum befreiten Blutkörperchen. Intravenös verhält es sich von den anderen Sapotoxinen verschieden. Während auf Hähne Dosen von 21—37 g Rademehl (mit 1,26—2,22 g Sapotoxin), per os gereicht, tödlich wirken, sind Kaninchen u. Ratten, erstere aufser-

ordentlich unempfindlich. Katzen, bei denen das Erbrechen unmöglich gemacht ist, gehen schon an Kornrademengen, welche 0,16 g Sapotoxin pro Kilo Tier entsprechen, schnell zu Grunde. Vermutlich sind alle Pflanzenfresser, falls die Fütterung nicht zu lange dauert, als relativ immun, die Fleischfresser aber empfindlich für das Radegift. Omnivore Individuen u. der Mensch scheinen in der Mitte zu stehen, u. kleine Dosen zu ertragen im stande zu sein, an grofsen aber zu Grunde zu gehen. Bei subkutaner Injektion verhält sich das Agrostemma-Sapotoxin Kaltblütern gegenüber wie das levantische Sapotoxin, wogegen von Warmblütern die Substanz, ohne Eiterung zu erzeugen, schnell resorbiert wird u. schwere Allgemeinerscheinungen bedingt, die sich von denen nach intravenöser Applikation nicht unterscheiden. Dem Blutdruck gegenüber ähnelt es wieder dem levantischen Sapotoxin, bringt auch, wie die anderen Saponinsubst., die Blutgefäfse zur Erweiterung u. ist ein Protoplasmagift, welches noch bei 1000—2000facher Verd. nicht nur auf Bandwürmer, sondern auch auf die nach v. SCHRÖDER's Verss. so aufserordentlich resistenten Spulwürmer vernichtend einwirkt. Forensisch-toxikologisch ist wichtig, dafs das Agrostemma-Sapotoxin auch beim Menschen vom Magendarmkanal aus leicht resorbiert wird, u. schon in Dosen von 0,1 g sehr unangenehm empfunden wird. Danach ist die Kornrade für uns Menschen gefährlicher als die Quillajarinde, die weifse u. rote Seifenwurzel u. die Seifennüsse. Da von der Russ. Regierung ein Mehl zur Bereitung der Militärbrote mit 0,5°/₀igem Zusatze von Kornrade gestattet ist, u. der Soldat 1,2 kg Brot täglich erhält, so bekommt er damit 6,0 g Kornrade, eine Menge, die schon starke Intoxikationen hervorzurufen im stande ist. (Arb. d. pharmakol. Inst. Dorpat [herausgeg. von R. KOBERT] **6**. 89—145.) PROSKAUER.

R. Kobert, *Schlufswort zu den Arbeiten Kruskal's*. Der einheitliche Begriff Saponin kann nach den vorstehenden beiden Arbeiten KRUSKAL's nicht mehr aufrecht erhalten werden, sondern es mufs fortan die Droge genannt werden, aus der das Präparat herstammt. Wir haben es bei den Saponinen mit Körpern zu thun, welche nach mehreren allgemeinen Formeln zusammengesetzt sind. Eine dieser Formeln scheint $C_nH_{2n-8}O_{10}$ zu sein, zu der das Saponin von STÜTZ (**83**. 547) $C_{19}H_{26}(OH)_4O_6$, gehört. In dieser Formel müssen wir 2 Methylgruppen vermuten. Das unterste Glied dieser Reihe besitzt die Zus. $C_{17}H_{26}O_{10}$, ist isomer dem Syringin (**88**. 1098. 1309) und wie dieses ein Glykosid, das ebenfalls mit konz. H_2SO_4 eine charakter. Farbenrk. bildet. Da einige der Saponinsubstanzen trotz ihrer gleichen Zus. und chem. Rkk. pharmakologisch eine verschiedene Giftigkeit zeigen, so mahnt uns dies, nicht etwa Substanzen für identisch zu halten, welche gleiche elementare Zus. haben u. sich auch physik. u. chem. gleich verhalten. — Kornradehaltiges Mehl u. Brot ist als schädlich zu betrachten und sollte erst nach dem Schroten (LEHMANN u. MORI, **89**. II. 338) benutzt werden dürfen. (Arb. d. pharmakol. Inst. Dorpat. **6**. 146—48.) PROSKAUER.

O. Hesse, *Untersuchung über die Cocablätter und deren Alkaloide*. Erwiderung auf die Angriffe von LIEBERMANN (**91**. II. 472). Der Verf. hält seine Prioritätsansprüche aufrecht. (PTr. [3.] **22**. Nr. 1102. 101—2.) BODLÄNDER.

P. Gucci u. **G. Grassi-Cristaldi**, *Derivate des Santonins*. In zwei früheren, gesondert ausgeführten Arbeiten (**89**. II. 595. 597) haben Vff., der eine durch Reduktion des Oxims, der andere durch Reduktion des Hydrazons des Santonins, dieselben Derivate erhalten, u. sie führen aus diesem Grunde nunmehr die Arbeit gemeinsam fort. Bei der Reduktion des Oxims durch Schwefelsäure u. Zink in alkoh. Lsg. erhält man das *Santoninamin*, von welchem das Sulfat, $C_{15}H_{21}NO_2.H_2SO_4.H_2O$, u. das Chlorhydrat, $C_{15}H_{21}NO_2.HCl$, untersucht wurde. Das Sulfat schm. bei 145—146°, das Chlorhydrat bei 199°, beide sind linksdrehend, Sulfat $[\alpha]_D$ = — 103,67, Chlorhydrat, $[\alpha]_D$ = — 136,83. Sowohl im freien Zustande, als in Form von Salz verwandelt sich die Base bei Behandlung mit einer Säure u. Natriumnitrit in *Hyposantonin*, u. zwar kann die Rk. in zwei Phasen erfolgen, indem zuerst NH_2 durch OH ersetzt wird:

$$C_{13}H_{16}O_2<\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH.NH_2\end{matrix} + HNO_2 = C_{13}H_{16}O_2<\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CH.OH\end{matrix} + N_2 + H_2O,$$

und dann aus dem Zwischenprod. 1 Mol. W. abgespalten wird:

$$C_{13}H_{16}O_2<\begin{matrix}CH_2\\ |\\ CHOH\end{matrix} - H_2O = C_{13}H_{16}O_2<\begin{matrix}CH\\ \|\\ CH\end{matrix}.$$

Zu demselben Resultate gelangt man durch Einw. von Wärme auf die wss. Lsg. der Base oder ihrer Salze. Das Hyposantonin, welches man auf diese Art erhält, ist identisch mit dem, welches von den Vff. nach anderem Verfahren bereitet wurde. Es ist ein Lakton, dem eine Oxysäure, die *Hyposantoninsäure*, entspricht. Man stellt dieselbe dar, indem man Hyposantonin in Barytwasser l. u. die Lsg. mit verd. Essigsäure oder Salzsäure behandelt. Die Säure ist in A. u. Ä. ll., wl. in Bzl. u. Chlf., $[\alpha]_D = -4{,}62$. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid verliert sie W. u. verwandelt sich quantitativ in Hyposantonin. Beim Erwärmen auf 100° oder in Berührung mit sauren Fll. verliert sie ebenfalls 1 Mol. W. u. geht in *Isohyposantonin* über. Die Hyposantoninsäure krystallisiert aus verd. A. in grofsen, durchscheinenden Krystallen, welche sich an der Luft nicht verändern. Auch das Isohyposantonin ist ein Lakton, dessen Säure kurz nach der Darst. eine halbdurchscheinende, plastische M. bildet, die in Fäden gezogen werden kann. Diese Säure ist äufserst unbeständig, wird auch unter W. undurchsichtig u. brüchig u. verwandelt sich in Isohyposantonin. Sie ist rechtsdrehend, $[\alpha]_D = +71{,}56$.

Das Hypo- und Isohyposantonin verwandeln sich durch Einw. von HJ u. HCl in zwei isomere Säuren. Die eine, die *Dihydrosantinsäure*, ist optisch aktiv, $[\alpha]_D = +62{,}07$, schm. bei 120—121° u. ist unl. in W., ll. in A., Ä., Chlf., Bzl. etc. Die andere, die *Dihydroisosantinsäure*, ist optisch inaktiv, schm. bei 96—97°, ist in W. auch unl., aber in den anderen Lösungsmitteln etwas löslicher als die andere. Verlängerte Einw. der Wasserstoffsäuren verwandelt die erste in die zweite. Bei Behandlung der Dihydrosäuren mit Brom entsteht kein Additions-, sondern ein Substitutionsprod. Die Umwandlung des Hypo- u. Isohyposantonins in die Dihydrosantinsäure erfolgt so, dafs diese erst in die entsprechenden Säuren umgewandelt werden, in welchen das Hydroxyl sich wie sekundäres alkoh. Hydroxyl verhält u. zu den folgenden Rkk. führt:

$$\underset{\text{Hyposantoninsäure.}}{C_{10}H_{12}<\begin{matrix}CH-CH<\begin{matrix}CH_3\\ COOH\end{matrix}\\ |\\ CH.OH\end{matrix}} + HCl = H_2O + \underset{\text{Chlorid.}}{C_{10}H_{12}<\begin{matrix}CH-CH<\begin{matrix}CH_3\\ COOH\end{matrix}\\ |\\ CHCl\end{matrix}}$$

$$C_{10}H_{12}<\begin{matrix}CH-CH<\begin{matrix}CH_3\\ COOH\end{matrix}\\ |\\ CHCl\end{matrix} = HCl + \underset{\text{Dihydrosantinsäure.}}{C_{10}H_{12}<\begin{matrix}C-CH<\begin{matrix}CH_3\\ COOH\end{matrix}\\ \|\\ CH\end{matrix}}.$$

Diese Rk. findet ein Beispiel in dem Verhalten des alicylischen Tetrahydro-β-naphtols von Bamberger (**90**. I. 481), welches durch Einw. von HCl oder HJ das entsprechende Chlorid oder Jodid giebt u. dann durch Verlust der Elemente von HCl, bez. HJ, ein Dihydroderivat liefert. Dasselbe Verhalten zeigen Borneol u. Menthol. Die Dihydrosantinsäuren verlieren bei Behandlung mit Jod in essigsaurer Lsg. Wasserstoff u. geben *Santinsäure:*

$$C_{15}H_{18}O_2 + J_2 = 2HJ + C_{15}H_{16}O_2.$$

Die aus der aktiven Säure erhaltene Santinsäure schm. bei 132,5° u. ist rechtsdrehend, $[\alpha]_D = +64{,}37$. Die aus der inaktiven Säure dargestellte Santinsäure ist ebenfalls inaktiv.

Aus den Unterss. der Vff. folgt also, dafs man von dem Santoninamin, das wie das Santonin, das Oxim u. Hydrazon zum Typus der Hexahydroverb. gehört, zu dem

Hypo- u. Isohyposantonin übergehen kann, welche Tetrahydroderivate sind. Die Gruppe $<\begin{smallmatrix}CH_2\\ |\\ CO\end{smallmatrix}$ im Santonin verwandelt sich im Santoninamin in $<\begin{smallmatrix}CH_2\\ |\\ CHNH_2\end{smallmatrix}$ u. beim Übergang in Hypo- und Isohyposantonin in $<\begin{smallmatrix}CH\\ \|\\ CH\end{smallmatrix}$. Bei Einw. von Wasserstoffsäuren auf die den letzteren entsprechenden Oxysäuren spaltet sich 1 Mol. W. aus dem alkoh. Hydroxyl und dem Wasserstoff des diesem benachbarten C-Atoms ab, es bildet sich so eine doppelte Bindung in dem Hydronaphtalinringe, und dieser sinkt vom tetrahydrischen auf den dihydrischen Typus. Die Dihydrosantinsäuren verlieren durch Einw. von Jod Wasserstoff u. werden zu dehydrogenisierten Verbb. Die optische Aktivität der Santinsäure kann nur auf einem asymmetrischen C-Atome beruhen, das nur in der Seitenkette sich befinden kann.

Die beiden Santinsäuren verlieren bei Dest. mit überschüssigem Baryt CO_2 und verwandeln sich quantitativ in den KW-stoff $C_{14}H_{16}$, der nach seiner Zus. dem Äthyldimethylnaphtalin entspricht. Die beiden Dihydrosantinsäuren geben bei gleicher Behandlung Wasserstoff u. einen KW-stoff, der ein Gemenge von Äthyldimethylnaphtalin, $C_{14}H_{16}$, u. von Äthyldimethyldihydronaphtalin, $C_{14}H_{18}$, ist. Behandelt man dieses Gemenge mit Jod, so verliert es H u. geht in Äthyldimethylnaphtalin über, ein fluoreszierendes, bei 298—302° sd. Öl. Oxydiert man die Dihydrosantinsäuren u. die Hyposantonine mit Kaliumpermanganat, so erhält man p-Dimethylphtalsäure, welche in Lsg. bleibt u. aus dieser durch Dest. als Anhydrid erhalten wird. Das Dimethylphtalsäureanhydrid schm. bei 143,5° u. ist sehr flüchtig. Wenn es in 90%-igen A. gelöst wird, geht es in die Säure über, die bei 96° schm. u. schon bei 100° sich wieder in das Anhydrid verwandelt. Destilliert man die Säure mit Baryt, so erhält man quantitativ p-Dimethylbenzol. (RAL. 7. 35—40. 5/7.) Sachsse.

St. v. Kostanecki u. **E. Schmidt**, *Über Gentisin.* (MCh. **12**. 318—22. Juni. — C. **91**. II. 309.) Sachsse.

Gärungschemie und Bakteriologie.

E. Kayser, *Eine Laktose vergärende Hefe.* Schon früher wurden derartige Hefen von Duclaux und Adametz isoliert. Die Hefe des Vf. gleicht der Duclaux'schen in der Form. Sie stirbt im feuchten Zustande bei 55°, im trocknen zwischen 90—100° ab. Auf Gelatine erhalten sich die drei Hefen gleich, in sauren Lsgg. bleibt die zweite Hefe (A) unverändert, die erste und dritte (D u. K) verändern ihre Form und verzweigen sich. Die dritte Hefe wird auch beim Verweilen im destillierten W. baumartig. Sporen bilden die drei Hefen nicht. In neutralen Fll., sowie in Milch gären sie nur ausreichend bei genügender Lüftung und bei genügend hoher Temperatur, etwa 25—30°. Von den drei Hefen gärt die Adametz'sche am stärksten, die des Vf. am schwächsten, dabei wird der Zucker in A. verwandelt. Die Milch wird dabei nicht zähe und koaguliert auch nicht. Vf. hat auch die Laktose vergärenden Hefen auf ihr Verhalten gegen Mannit, Perseït, Raffinose, Inosit, Dulcit, Dextrin, Melezitose, Trehalose und Sorbit untersucht. Keins dieser Kohlehydrate konnte in Gärung versetzt werden. Die Laktose vergährenden Hefen verhalten sich gegen die gewöhnlichen Zuckerarten, wie die gewöhnlichen Hefen sich gegen Milchzucker verhalten, sie verbrennen sie, ohne A. zu erzeugen. Was die Mengen des vergorenen Zuckers anlangt, so haben sich in dieser Beziehung die drei Laktosehefen ziemlich gleich verhalten, nicht so bezüglich der Säurebildung. Die Laktosehefen sind keine untergärigen Hefen. Bei 0° gären sie so gut wie gar nicht, bei 5° fängt die Gärung kaum zu einer Zeit an, wo sie bei 25° bereits zu Ende ist. (AJP. **5**. 395; Br. **8**. 906—7. 24/7.) Sachsse.

Léon Boutroux, *Die Brotgärung.* Vf. untersucht zunächst die Frage, ob der Sauerteig der Bäcker eine Hefe oder ein Bakterium oder eine Vereinigung von mehreren Mikroben ist. Zu diesem Zweck wurden die verschiedenen Organismen des Sauerteigs isoliert und zu Brotgärungsversuchen benutzt. Es zeigte sich, daſs die Bakterien höchstens bei der Entstehung der gärungsfähigen Substanz eine Rolle spielen, d. h. bei der Entstehung von Zucker. Weder Kleber noch Stärke werden bei der Brotgärung angegriffen, und es bleibt daher als gärungsfähige Substanz nur der l. Teil des Mehles, Zucker und Dextrine. Die Brotgärung besteht im wesentlichen aus einer normalen alkoholischen Gärung des in dem Mehle präexistierenden Zuckers. Die Hefe erfüllt eine doppelte Aufgabe. Sie erzeugt die Entwickelung von Gas, welches das Brot steigen macht, und sie verhindert die parasitären Bakterien des Mehles und des W., sich zu entwickeln, den Teig sauer zu machen und den Kleber aufzulösen. (Cr. **113**. 203—6. [27/7*.].) SACHSSE.

A. Villiers, *Über die Art der Einwirkung des Buttersäurefermentes auf die Umwandlung der Stärke in Dextrin.* Aus seinen früheren Verss. (**91**. I. 658 u. 830) glaubte der Vf. schlieſsen zu dürfen, daſs der Bacillus amylobacter direkt Stärke in Dextrin verwandelt. Es zeigte sich aber bei Filtration von mit Bacillus amylobacter versetztem Stärkekleister durch ein CHAMBERLAIN'sches Filter, daſs die Drehung sich auch nach der Filtration noch ein wenig änderte, u. daſs etwas sterilisierte Stärkelsg. dem Filtrat zugesetzt, nach wenigen Tagen nicht mehr mit Jod Blaufärbung gab. Es ergiebt sich daraus, daſs das Buttersäureferment einen der Diastase ähnlichen l. Körper bildet, der Stärke in Dextrin verwandelt, und daſs dieser Körper beständig, aber immer nur in kleinen Mengen entsteht u. schnell seine Wirksamkeit einbüſst. (Cr. **113**. 144—45. [20/7.*].) BODLÄNDER.

O. Löw, *Die Ernährungsweise des nitrifizierenden Spaltpilzes Nitromonas.* Die Beobachtung HUEPPE's (**87**. 1512), daſs der nitrifizierende Spaltpilz von kohlensaurem Ammoniak leben kann, wurde von demselben dahin erklärt, daſs der Pilz in einer dem Chlorophyllkorn ähnlichen Weise die CO_2 in ein Kohlehydrat umwandelt. Nach dem Vf. ist es am wahrscheinlichsten, daſs der Wasserstoff des Ammoniaks zur Reduktion der CO_2 verwandelt wird. Man kann sich den Prozeſs so vorstellen, daſs der Pilz die Oxydation des Ammoniaks zu salpetriger Säure und W. nicht ganz vollständig ausführt, sondern zum Teil auch nach der Gleichung $2NH_3 + 2O_2 = 2NO_2H + 4H$. Der disponibel gewordene H. wird momentan im Plasma zur Reduktion der CO_2 benutzt: $CO_2 + 4H = CH_2O + H_2O$. Der entstehende Formaldehyd wird nicht nur zu einem Kohlehydrate kondensiert, sondern auch direkt zur Eiweiſssynthese verwendet. (Botan. Centralbl. **12**. 222; ChZ. Rep. **15**. 196. 18/7.) SACHSSE.

Beyerinck, *Ein neues Pigmentbakterium.* Vf. beschreibt einen Bacillus, den *Bac. cyaneo-fuscus*, welcher die Ursache der Färbung des holländischen Käses, der sogen. „blauen Krankheit" ist, als auch Leim schwarz färben soll, wie dies in einer Gelatinefabrik beobachtet wurde. Der Bacillus kommt im Grabenwasser u. Grundwasser vor und ist ein „Peptonbakterium". Hierunter versteht Vf. ein solches, welches sich nur „mit eiweiſshaltiger Substanz" ernährt; eine 0,25 %ig. wss. Peptonlösung reicht zur Ernährung aus. Gelatine, Eiweiſs, Fibrin u. Caseïn sind ebenfalls für sich hinreichend, doch werden dieselben vor der Absorption durch die Sekretion eines kräftigen Enzyms peptonisiert. Der Bac. cyaneo-fuscus erzeugt zwei Pigmente, ein tiefblaues und ein dunkelbraunes, daher wird eine Peptonlsg. durch denselben ganz schwarz. (The Chem. and Drug., PP. **24**. 518. 12/7.) PROSKAUER.

Walter Bräutigam, *Micrococcus gelatinogenus.* Dieser Micrococcus scheint in der Luft vorzukommen; für seine Entwickelung ist ein zuckerhaltiger Nährboden der günstigste. Die Kolonien auf einer zuckerhaltigen Gelatine bilden grauweiſse Tröpf-

chen, die in der Mitte eine gelbe Färbung besitzen, die Gelatine aber nicht verflüssigen, sondern nur in einen zähen Schleim verwandeln. In zuckerfreier Nährgelatine entwickelt sich der Micrococcus ohne Schleimentwickelung. Er darf zu den fakultativ anaëroben Spaltpilzen gerechnet werden, verwandelt den Zucker in Milchsäure u. mit Rohrzucker versetzte Pflanzenaufgüsse in mehr oder weniger zusammenhängende Gallerte. Aufgüsse von Radix Althaeae — Ipecacuanhae — Senegae, von Folia Farfarae u. besonders Infus. fol. digital. waren zum Gelatinieren sehr geeignet, ebenso mit Saccharose versetzte Fleischbrühe. Harn eignet sich nicht als Nährboden, Äpfelsaft (ungegoren) wurde ohne Zuckerzusatz schleimig, mit solchem durch den Mikroben in Gallerte verwandelt. Kirschsaft gelatiniert nicht. Die mit A. fällbare Gallerte, welche der Microc. gelatinogenus erzeugt, reduziert FEHLING'sche Lsg. nicht u. verliert auf 100° ihre Fähigkeit, sich in W. zu lösen. Die Kulturen, wie die durch den Mikroorganismus erzeugten gelatinierten Nährlsgg., haben keinen schädlichen Einfluſs weder auf den menschlichen, noch auf den tierischen Organismus. Das Inf. fol. digit. ist im gelatinierten Zustande nicht wirkungslos. (PCH. **32**. 427—31. 23/7. Dresden.) PROSKAUER.

Ed. de Freudenreich, *Über einen neuen Bacillus in aufgegangenem Käse, Bacillus Schafferi.* Die Wirkung der an der Reife des Käses beteiligten Bacillen prüfte Vf. in jedem Falle an selbst aus pasteurisierter Milch hergestelltem Käse. Milch läſst sich am besten durch eine 20 Minuten lange Pasteurisierung bei 68—69° sterilisieren; pathogene Bakterien und eine groſse Anzahl von Saprophyten werden dadurch abgetötet. Der Bac. Schafferi bewirkte bei der Gärung eine sehr starke Infektion der sterilisierten M. Vf. fand den nämlichen Bazillus in der Fl., welche in der Zers. begriffene Kartoffeln umgiebt, so daſs derselbe möglicher Weise von da aus in die Milch gelangt. Bac. Schafferi besitzt äuſserlich groſse Ähnlichkeit mit Bac. Coli commun., welcher Käse nicht zum Aufgehen bringt; während dieser auf Tiere tödlich wirkt, ist jener unschädlich. (Die nähere Beschreibung des Bac. Schaff. fehlt. D. Ref.) (Ann. de Micrographie; SchwW. **29**. 303—4.) HEFELMANN.

Hugounenq und **Eraud**, *Über ein durch einen Mikroben aus blennorrhöischem Eiter abgeschiedenes Toxalbumin.* Bei Züchtung der in blennorrhöischem Eiter enthaltenen Mikroben auf Agar-Agar wurde ein Micrococcus erhalten, der in allen Beziehungen mit dem Gonococcus von NEISSER übereinstimmte. Die Einimpfung der Kulturen in die Urethra oder auf die Bindehaut von Hunden und Kaninchen blieb erfolglos. — Durch Fällung der durch Porzellan filtrierten Bouillonkultur mittels A., Lsg. in W. u. erneute Fällung wurde ein amorphes, gelblichweiſses, eiweiſsähnliches Prod. erhalten, welches weder durch die Wärme, noch durch HNO_3 koaguliert, durch Ferrocyankalium u. Essigsäure gefällt, durch Magnesiumsulfat nicht gefällt wird. auf Stärke, Rohrzucker und Fibrin keine diastatische Wirkung ausübt und schnell fault. Der Körper enthält Phosphor, keinen Schwefel, keine Asche und 11,45°/₀ Stickstoff; die Rkk. sind diejenigen der Peptone, der geringe Stickstoffgehalt nähert ihn dagegen dem Mucin und Chondrin. Die filtrierte Lsg. ist, auf das Auge oder in die Urethra oder unter die Haut gebracht, wirkungslos; injiziert man sie aber in die Hoden eines jungen Hundes, so entsteht sehr heftige Orchitis, Eiterfluſs u. innerhalb weniger Wochen Schwund des Organs bis auf wenige Reste. — Läſst man den Mikroben in einer Asparaginlösung wachsen, so bildet sich kein Toxalbumin; dieses scheint also nur aus dem in der Bouillon enthaltenen Pepton zu entstehen. (Cr. **113**. 145—47. [20/7.*].) BODLÄNDER.

Hans Hammer, *Über die desinfizierende Wirkung der Kresole und die Herstellung neutraler wässriger Kresollösungen.* Durch Zusatz von Kresol zu sehr konz. wss. Lsgg. von Natriumsalicylat gelingt es, Mischungen zu erhalten, welche sich mit W. beliebig verdünnen lassen, ohne daſs auch bei längerem Stehen die Kresole wie-

der ausgeschieden werden. Nach Vf. befinden sich die letzteren alsdann in neutraler wss. Lsg. Das Natronsalz läſst sich durch das K-, Ammonium- u. Calciumsalz ersetzen. Etwas weniger Lösungskraft besitzen die o-Oxybenzolsulfosäuresalze. Dagegen üben die Salze der p-Oxybenzolcarbonsäuren und -sulfosäuren keinen auffallenden Einfluſs auf die Löslichkeit der höher sd. Phenole in W. aus. Natriumbenzoat u. seine Homologen wirken etwas schwächer, als Natriumsalicylat. Ferner haben die entsprechenden Naphtalinabkömmlinge aller der genannten, die Lsg. der Kresole herbeiführenden Körper dieselbe Wirkung meist in noch höherem Grade. Für diese nach dem genannten Prinzip hergestellten neutralen Lsgg. der Kresole bringt Hüppe den Sammelnamen „*Solveole*" in Vorschlag. Weiter hat sich herausgestellt, daſs auſser den angeführten Salzen organischer Säuren auch die Salze der Phenole u. Naphtole sehr geeignet sind, Kresole u. höhere Homologe derselben in wss. Lsg. zu bringen. Vf. hat die Wirkung von Lsgg. der Kresole in m-kresotinsaurem Natrium (350 g desselben, 500 g W. u. 250 g des betr. Kresols) auf Bakterien geprüft; ebenso wurde deren Lsg. in naphtalinsulfosaurem Natrium zu den Verss. herangezogen. Die besten Resultate ergab die Lsg. des o-, p- u. m-Kresols in kresotinsaurem Natrium, während die einzelnen Kresole dieser Lsg. nachstanden. Es genügt eine 0,5%ige Lsg., um in kurzer Zeit selbst widerstandsfähige Bakterien zu töten. Vf. empfiehlt die Lsgg. für die Desinfektionspraxis u. die Therapie. (AH. **12**. 359—81. Prag, Hyg. Inst. d. deutsch. Univ.) Proskauer.

E. W. Lucas, *Ein einfacher Apparat zur Bestimmung der Zahl der in der Luft vorhandenen Mikroben.* Mit Figur. Der Holzkasten dient zur Aufbewahrung der drei je einen Liter fassenden Flaschen *A*, *B* und *C*, von denen *B* als Aspirator dient und mit Wasser gefüllt ist. Auf den Boden von *D* wird etwas Nährgelatine gebracht, der Kolben wird sterilisiert u. mit dem ebenfalls sterilisierten, doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen. Das gerade Rohr *D* ist an der Spitze zugeschmolzen, und beim Gebrauche wird die Spitze abgebrochen, der Quetschhahn *E* gelockert u. dadurch Luft nach *A* gesaugt, deren Volum aus dem nach *C* abtropfenden W. bestimmt wird. Die in der Luft enthaltenen Mikroben entwickeln sich auf der Nährgelatine, und die entstehenden Kolonien können gezählt werden. Der Hauptvorzug des Apparates ist seine Transportierbarkeit. (PTr. [3.] **22**. Nr. 1100. 63—64. Hong-Kong.) Bodländer.

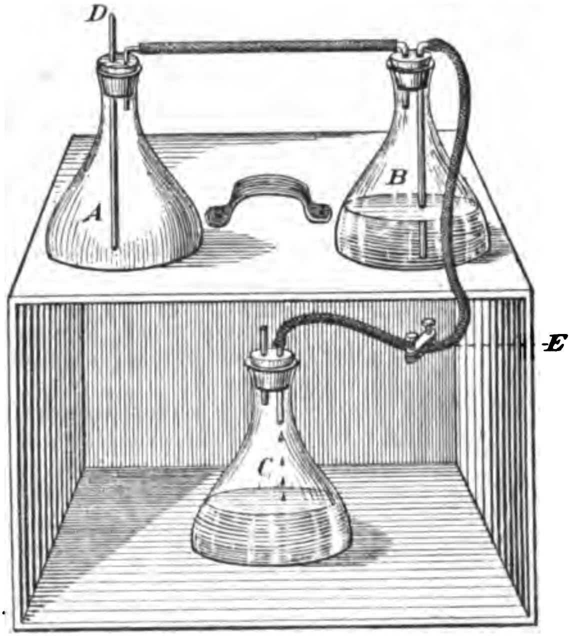


Fig. 45.

Physiologische Chemie.

Ch. Cornevin, *Einwirkung von Giften auf die Keimung der Samen von Pflanzen, aus denen sie entstehen.* Saponin und Cytisin verhindern die Keimung von Agrostemma Githago, bez. von Cytisus Laburnum nicht. Nikotin verzögert die Keimung der Tabakssamen. Opium und die daraus dargestellten Alkaloïde, Narkotin, Codeïn u. Narceïn, beschleunigen die Keimung der Samenkörner des Mohns. (Cr. **113**. 274—76. [3/8*].) SACHSSE.

J. Horbaczewski, *Bildung der Harnsäure und Xanthinbasen, sowie die Entstehung der Leukocytosen im Säugetierorganismus.* Vf. hat früher bereits (**89**. II. 869) die Beobachtung mitgeteilt, dafs bei der Behandlung der Milzpulpa mit Blut sich Harnsäure bildet, und teilt jetzt Näheres über das dabei einzuschlagende Verfahren mit. In der Milzpulpalsg., zu deren Darstellung ein geringer Grad von Fäulnis nötig ist, ist keine fertige Harnsäure enthalten, sondern Vorstufen derselben. Wird dieselbe nach Ausfällung mit Bleiessig (zur Entfernung der Eiweifskörper) gekocht und nach dem Ausfällen des Koagulums auf ein kleines Volum eingedampft, so enthält der Rückstand keine Harnsäure, aber Xanthinbasen, die auch nicht fertig in der Lsg. enthalten sind, sondern erst durch Kochen abgespalten werden. Es konnte nur Xanthin und Hypoxanthin dargestellt werden, während Guanin und Adenin ganz fehlten. Dieses Resultat erklärt sich durch die geringe Fäulnis der Milzpulpalsg., wobei nach SCHINDLER (**89**. I. 719) Adenin und Guanin in Hypoxanthin, resp. Xanthin umgewandelt werden. Die Milzpulpalsg. enthält zwar keine fertigen Xanthinbasen, sondern Vorstufen derselben, jedoch werden diese durch die Fäulnis offenbar ebenso wie die fertigen Basen verändert. Die Xanthinbasen liefern bei der Oxydation bekanntlich keine Harnsäure und sind in der Milzpulpalsg. in Form einer Atomgruppe, die bei der Fäulnis abgespalten wird. Wird dieselbe vor der Spaltung oxydiert (mit Blut H_2O_2 oder Luft), so bildet sich Harnsäure, findet eine einfache Spaltung ohne Oxydation statt, so entstehen Xanthinbasen. Die Harnsäure und die Xanthinbasen entstehen demnach aus einer und derselben Atomgruppe, und zwar in äquivalenten Mengenverhältnissen.

Die Verbb., aus welchen die Harnsäure bei der Behandlung der Milzpulpa mit Blut entsteht, sind in den lymphatischen Elementen und speziell in den Kernen derselben enthalten. Ein direkter Beweis hierfür wurde auf die Weise erbracht, dafs aus der Milzpulpa die Kerne isoliert und mit Blut bis zur beginnenden Fäulnis behandelt wurden, wobei Harnsäure entstand. Das Nucleïn der lymphoiden Elemente der Milzpulpa ist daher als Muttersubstanz nicht nur der Xanthinbasen, sondern auch der Harnsäure zu betrachten.

Die weitere Frage, in welchen anderen histologischen Elementen, bezw. Organen des Säugetierkörpers Muttersubstanzen der Harnsäure enthalten sind, wurde auf Vfs. Veranlassung von SADOWENJ untersucht. Aus den tabellarisch mitgeteilten Versuchsresultaten geht hervor, dafs ein ähnliches Verhalten wie die Milzpulpa, mit Ausnahme der Sehnen, sämtliche untersuchte Kalbs- und Menschenorgane zeigen, indem dieselben bei Behandlung mit Blut bis zur beginnenden Fäulnis Harnsäure liefern. In den Organen u. in dem Blute ist an sich gar keine oder nur Spuren von Harnsäure enthalten, nur in dem Kalbsgehirn und in der Kalbslunge wurden je einmal etwas merkliche Mengen aufgefunden.

Aus diesen Verss. geht hervor, dafs in allen Organen des Tierkörpers Substanzen enthalten sind, aus denen unter entsprechenden Bedingungen Harnsäure entstehen kann. Dieselben sind Nucleïne. Es fragt sich nun, ob dieselben auch in vivo Muttersubstanzen der Harnsäure bilden. Zunächst wurden Verss. angestellt, wie sich in den Körper eingeführtes Nucleïn in dieser Beziehung verhält. Das aus der Milz-

pulpa dargestellte Nucleïn bewirkte nach Einverleibung in den Tierkörper in der That eine Vermehrung der Harnsäureausscheidung. Wenn nun in den Tierkörper eingeführtes Nucleïn eine vermehrte Ausscheidung und offenbar auch Bildung der Harnsäure bewirkt, so ist es denkbar, daſs im Organismus die Harnsäure auch aus Nucleïn sich bilden kann, so daſs die Bildung der Harnsäure und der Xanthinbasen als Ausdruck des Zerfalls nucleïnhaltiger Gewebe betrachtet werden könnte. Obschon zwar bei den Verss. das Nucleïn durch Fäulnis gespalten werden muſste, um Harnsäure zu erhalten, und im Organismus keine Fäulnis vor sich geht, so besteht keine Schwierigkeit für die Annahme einer ähnlichen Spaltung im Organismus, da analoge Prozesse bekannt sind. Namentlich sind es die einem raschen Verfalle unterliegenden Leukocyten, unter deren Zerfallprodd. auch das Leukocytennucleïn und dessen Zersetzungsprodd. auftreten müssen. In bester Übereinstimmung mit der Ansicht, daſs im Säugetierorganismus in der Norm nur die Leukocyten die Muttersubstanzen der Harnsäure abgeben, befinden sich die bis jetzt bekannten Thatsachen, betreffend das Verhalten des Leukocytengehaltes des Blutes und der Harnsäureausscheidung in der Norm. Vf. verweist in dieser Beziehung auf Verss. anderer Forscher u. teilt selbst Verss. mit, aus denen in Übereinstimmung mit den bisherigen Erfahrungen hervorgeht, daſs bald nach Fleischaufnahme, während der Leukocytengehalt des Blutes steigt, auch eine sehr bedeutende Steigerung der Harnsäureausscheidung eintritt, während die Harnstoff-, bezw. Gesamt-N-Ausscheidung zu dieser Zeit noch nicht sehr vermehrt ist.

Zur Erprobung der Stichhaltigkeit der Annahme, daſs die Harnsäurebildung im Organismus von dem Leukocytengehalte des Blutes und nur mittelbar von der Nahrungsaufnahme abhängig ist, war es wichtig, zu untersuchen, wie sich dieselbe nach Aufnahme von Fleischnahrung bei denjenigen Individuen verhalten wird, die keine Verdauungsleukocytose aufweisen, d. h. bei denen keine Vermehrung der Leukocytenzahl im Blute nachweisbar ist, trotzdem dieselben eine Fleischnahrung aufnehmen, welche bei normalen Individuen eine bedeutende Vermehrung der Leukocyten veranlaſst. In den drei in dieser Richtung untersuchten Fällen trat nach Aufnahme der Fleischnahrung nicht nur keine Vermehrung, sondern eine Verminderung des Leukocytengehaltes ein, und parallel mit diesem Verhalten erschien auch die Harnsäureausscheidung trotz der Fleischnahrung nicht nur nicht vermehrt, sondern vermindert.

Nach verschiedenen Angaben wird unter dem Einflusse von Giften die Menge der ausgeschiedenen Harnsäure vermindert. Es war daher von Interesse, auch das Verhalten des Leukocytengehaltes im Blute unter Einw. von Giften zu untersuchen. Die Verss. mit Chinin ergaben in Übereinstimmung mit den früheren Angaben auch für den hungernden Menschen eine Herabsetzung der Harnsäureausscheidung und der Leukocytenzahl im Blute. Ähnlich verhielt sich Atropin. Die Pilocarpinverss. ergaben dagegen eine entschiedene Vermehrung des Leukocytengehaltes und eine Vermehrung der Harnsäureausscheidung, während die Versuche mit Antipyrin und Antifebrin eine Vermehrung des Leukocytengehaltes und eine Verminderung der ausgeschiedenen Harnsäure zeigten. Aus den Verss. mit Chinin, Atropin u. Pilocarpin ergiebt sich daher Übereinstimmung mit der Ansicht, daſs die Harnsäure aus den Zerfallprodd. der Leukocyten entsteht, und auch die beim Antipyrin und Antifebrin vorläufig weniger klaren Verhältnisse lassen sich mit dieser Ansicht in Einklang bringen.

Nach dem Vorstehenden ist eine Vermehrung der Harnsäureausscheidung in denjenigen pathologischen Zuständen zu erwarten, welche mit einem verstärkten Zerfalle der Organgewebe einhergehen. Diese Vermutung wird durch die vorhandenen Beobachtungen bei Leukämie, fieberhaften Krankheiten, Pneumonie und Inanition bestätigt. Auch lokale Prozesse, bei denen das Organgewebe, insbesondere nucleïn-

reicher Organe, zerfällt, müssen eine vermehrte Harnsäureausscheidung zur Folge haben, wie man bei Lebercirrhose auch thatsächlich beobachtet hat. Hieran kann man ferner die Thatsache anreihen, daſs nach ausgedehnten Verbrennungen der Haut vermehrte Harnsäureausscheidung als Folge des Zerfalls des Hautgewebes auftritt.

Der Leukocytengehalt des Blutes läſst sich, wie oben gezeigt, durch verschiedene Gifte steigern. Ebenso wie diese werden sich jedenfalls noch viele andere verhalten, und es ist jedenfalls von Wichtigkeit, diesen Gegenstand weiter zu verfolgen, weil sich daraus Indizien für die Anwendbarkeit gewisser Verbb. in bestimmten Krankheitsfällen ergeben. Auch das Nuclein (aus Milzpulpa) ruft Leukocytose hervor, die relativ weit intensiver ist als beim Eiweiſs. Hiernach muſs erwartet werden, daſs auch jeder Zerfall nucleïnhaltiger Elemente im Organismus eine Leukocytose veranlassen wird, falls das freigewordene Nucleïn nicht sofort in loco zerstört wird, sondern in den Kreislauf gelangt. Es ist ferner sehr wohl denkbar, daſs im Organismus unter pathologischen Umständen Toxine entstehen, die ähnlich wie Pilocarpin wirken können und eine Leukocytose veranlassen.

Nach der Theorie des Vfs. bilden sich Harnsäure und Xanthinbasen aus denselben Muttersubstanzen, wobei konstatiert wurde, daſs nur Harnsäure entsteht, wenn die gemeinsamen Vorstufen zuerst oxydiert und dann zers. werden, während ohne vorherige Oxydation nur Xanthinbasen entstehen. Es kann nicht zweifelhaft sein, daſs ähnliche Verhältnisse auch in vivo bestehen, und daſs daher neben der vermehrten Harnsäureausscheidung auch eine vermehrte Ausscheidung von Xanthinbasen eintreten kann, die als Xanthinbasendiathese bezeichnet werden muſs. Es dürfte kaum zu bezweifeln sein, daſs es ebensowenig wie eine reine Harnsäurediathese auch eine reine Xanthinbasendiathese giebt, da hier gewöhnlich beide Prozesse kombiniert sein werden. Dieser Umstand dürfte das Vorkommen der Xanthinbasen im Harne, sowie im Blute neben der Harnsäure u. die Zunahme derselben bei Leukämie erklären. (MCh. **12.** 221—75. Juni.) SACHSSE.

M. Nencki, *Über die labilen Eiweiſsstoffe.* Die Arbeit behandelt die nächsten Umwandlungsprodd. der in tierischen und pflanzlichen Säften oder im Zellinhalte vorkommenden Eiweiſsstoffe: die Albumosen und Peptone, und im Anschluſs daran die Enzyme u. Toxalbumine. Letztere beiden Körperklassen gleichen sich bekanntlich nicht allein in der Unbeständigkeit und in ihrem Verhalten gegen thermische und chemische Einflüsse, sondern auch in betreff ihrer toxischen Wirkung. MARTIN HAHN hat im Labor. Vfs. aus KOCH'scher Lymphe durch Fällen mit A., Lsg. des Nd. mit W. und Sättigen der wss. Lsg. mit $(NH_4)_2SO_4$ eine Toxalbumose als eine anfangs flockige, später klebrige M. erhalten, welche, subkutan injiziert, die typischen Rkk. der Lymphe hervorruft. Vf. zweifelt nicht, daſs den Toxalbuminen Eiweiſsnatur zukomme; denn SOPHIE GLINKA gelang es im Labor. Vfs., entsprechend den Angaben von SIDNEY MARTIN, aus dem Toxalbumin des Jequiritysamens ein Globulin und eine Albumose zu isolieren. Nachdem Vf. kurz die nächsten Ziele der biologischen Chemie beleuchtet hat, berichtet Vf. über einige therapeutische Verss. mit sterilen Lsgg. der Enzyme bei Carcinomen und Sarkomen. Subkutane Trypsininjektionen führten bisher nur in zwei Fällen von Milzbrand bei Menschen zu rascher Heilung, bei bösartigen Geschwülsten waren dieselben nur von geringem Erfolge. (SchwW. **29.** 275—81. [25/6.* Bern. Chem. Ges.].) HEFELMANN.

Piero Giacosa, *Eine merkwürdige Sekretion von Agelastica Alni.* Die Larven dieses Käfers, welche die Blätter der Erlen befallen, scheiden im gereizten Zustande eine nach bitteren Mandeln riechende Fl. aus. Vf. hat dieselbe auf Blausäure und Benzaldehyd indes ohne Erfolg untersucht, da erstere entschieden nicht vorhanden war, letzteres sich wenigstens nicht nachweisen lieſs. (ACF. **13.** 232—35. April. Turin. Pharmakol. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

J. T. Cash und **W. R. Dunstan**, *Die physiologische Wirkung der Nitrite der Paraffinreihe im Zusammenhang mit ihrer chemischen Konstitution.* I. *Die Wirkung der Nitrite der Paraffinreihe auf den Blutdruck.* Bei den an Katzen, Kaninchen u. Menschen vorgenommenen Versuchen wurden chemisch reine, analysierte Proben der verschiedenen Nitrite angewandt, und es wurde durch besondere Apparate dafür gesorgt, daſs die Menge der durch die Luftröhre, bezw. die Nase aufgenommenen Nitrite genau bestimmt werden konnte. Alle Nitrite bewirken eine Erniedrigung des Blutdruckes, u. diese Erniedrigung steigt bei Einführung gleich groſser Volume der einzelnen Nitrite in folgender Reihe: sekundäres Propylnitrit, tertiäres Butylnitrit, sekundäres Butylnitrit, Isobutylnitrit, tertiäres Amylnitrit, α-Amylnitrit, β-Amylnitrit, Methylnitrit, Butylnitrit, Äthylnitrit, Propylnitrit. Die Dauer des subnormalen Druckes nimmt bei den einzelnen Nitriten in fast genau der umgekehrten Reihenfolge zu. Die Pulsbeschleunigung folgt nicht der obigen Reihenfolge; am Menschen zeigen sich darin individuelle Verschiedenheiten. Die Reihenfolge der Wirksamkeit ist: α-Amylnitrit, β-Amylnitrit, Isobutylnitrit, sekundäres Butylnitrit, primäres Butylnitrit, sekundäres Propylnitrit, primäres Propylnitrit, Äthylnitrit, Methylnitrit. (Proc. Roy. Soc. **49**. 314—19; JSI. **10**. 652.) Bodländer.

Antonio Curci, *Einwirkung u. Umwandlung des Toluols im Organismus.* Das Toluol übt auf den Organismus gleichzeitig eine lähmende u. reizende Wirkung aus. Diese doppelte Wirkung beruht darauf, daſs es im Organismus zum Teil in Kresol umgewandelt wird. Entsprechend dieser Umwandlung treten nach Einverleibung von Toluol in den Organismus Benzoësäure und eine aus der Oxydation des Kresols hervorgehende p-Oxybenzoësäure auf. (ACF. **13**. 209—25. April. [Februar.] Catania.) Sachsse.

Medizinische Chemie.

D. Labbé u. **Oudin**, *Über das Ozon vom Standpunkte der physiologischen und therapeutischen Wirkung.* Die Ansicht, daſs die Einatmung von Ozon gefährlich wäre, stützt sich auf Versuche, bei denen es nicht rein angewandt wurde, sondern schädliche Stoffe, wie phosphorige Säure enthielt, oder wo es zu konzentriert u. mit reinem Sauerstoff vermischt, den in einem geschlossenen Raume befindlichen Tieren zugeführt wurde. Um das Ozon in verdünntem Zustande und unter günstigeren Versuchsbedingungen anwenden zu können, wurde es zwischen zwei konzentrischen Röhren erzeugt, deren innere leer gepumpt war und sich in einer Entfernung von 3—4 mm von der äuſseren Röhre befand; diese trug an ihrer inneren Wand ein Metallblatt zur Zufuhr der Ströme, bei dem inneren Rohr diente der luftverdünnte Raum als Leiter. Durch die überschlagenden Funken erwärmte sich die Luft zwischen den beiden Röhren, und diese Erwärmung genügt, um eine Zirkulation der Luft herzustellen. Zehn solcher Röhrenpaare von je 80 cm Länge genügten, um bei 7000 Volts Spannung einen Saal von 300 km Inhalt mit Ozon in den gewünschten Mengen von 0,11—0,12 mg im Liter zu erfüllen. Obgleich man dabei in einer Viertelstunde 2 mg Ozon, eine bisher für gefährlich gehaltene Menge einatmet, konnten die Vff. doch Stunden lang erst Tiere, dann sich selbst u. endlich Patienten u. kleine Kinder diese Luft ohne den geringsten Nachteil einatmen lassen. Personen, die eine geringere Menge Oxyhämoglobin im Blute enthalten, als die normale Zahl von 13—14$^0/_0$, wie die meisten Städtebewohner, wiesen schon nach 10—15 Minuten eine Erhöhung des Hämoglobins um 1$^0/_0$ auf; ist vor der Einatmung der Gehalt an Hämoglobin normal, so erhöht er sich durch Ozon nicht. — Kulturen von Tuberkelbacillen schienen ihre Giftigkeit zu verlieren, als 2 Stdn. lang die von dem Apparate der Vff. gelieferte ozonhaltige Luft durch dieselben geleitet wurde; auf dieses Er-

gebnis, das noch nicht genügend sichergestellt ist, bauen die Vff. Hoffnungen in therapeutischer Hinsicht. — Ein anderer, vielleicht therapeutisch wichtiger Punkt ist, daſs die ozonisierte Luft auch Spuren des Metalles, das als Elektrode dient, entflüchtigt. (Cr. **113.** 141—44. [20/7.*].) BODLÄNDER.

Barton Cooke Hirst, *Über Versuche für Frauenmilch einen vollkommenen Ersatz zu finden, basiert auf chemische und klinische Studien.* Um Kuhmilch der Frauenmilch möglichst ähnlich zu machen, bereitete Vf. eine Mischung aus 15 g Sahne, 30 g Milch, 32 g W. u. 0,06 g Milchzucker pro Flasche, die 20 Min. lang sterilisiert, im Kühlen aufbewahrt u. vor dem Gebrauche noch mit 30 g Leimwasser versetzt wurde. Die Milch wird blutwarm verabreicht.

Verss., welche Vf. durch HIESTAND über den Einfluſs der Sterilisation auf die Milch hat anstellen lassen, ergaben weder bei normaler Kuhmilch, noch bei der eben angegebenen Mischung Veränderungen in den festen Bestandteilen vor und nach der Sterilisation; die Menge der Eiweiſsstoffe, des Fettes, Zuckers u. der Salze konnte nach der Sterilisation ohne Verlust wiedergefunden werden. Im einzeln aber wurde beobachtet, daſs durch das Sterilisieren Albumin koaguliert, das Caseïn nach derselben weniger leicht durch Lab niedergeschlagen wird, als in normaler Milch, daſs „Fett frei wird, nicht frei gewordenes Fett die Tendenz zusammenzuflieſsen verloren hat“, und der Zucker seine rechtsdrehende Kraft eingebüſst hatte. Aus diesen Resultaten folgert Vf. weiter, daſs die Koagulation des Milchalbumins infolge der Sterilisation die Milch schwerer verdaulich machen kann, daſs ferner die Koagulationsfähigkeit der Milch durch Lab u. somit zugleich die Verdauung durch den Magensaft beeinträchtigt ist, daſs schlieſslich freies Fett, wie es in sterilisierter Milch gefunden wird, wahrscheinlich als Kindernahrung nicht leicht assimiliert wird; das nicht freie Fett, das von einer leicht zerstörbaren Hülle umschlossen ist, wird wahrscheinlich langsamer verdaut. Um also der Wirkung der Hitze zu begegnen, müsse eine teilweise Verdauung der Milch u. Sahne vorher eingeleitet werden, wozu sich Pankreatin am besten eigne, einen Schluſs, welchen Vf. durch Verdauungsversuche an Milch mit Pankreatin bestätigt fand. Er empfiehlt in Hinblick auf seine Beobachtungen: Jeden Morgen werden zehn Kinderflaschen frisch mit 160 g Rahm und 80 g Milch hergerichtet, in einem Kochtopfe mit Pankreatinpulver, bestehend aus 0,15 g Pankreatin und 0,30 g Natriumdicarbonat, versetzt und 6 Minuten lang unter Schütteln auf einer Spiritusflamme erwärmt. Von dieser Mischung soll man in jede Flasche 24 g durch einen Trichter hineinbringen, 40 g Zuckerlsg. hinzufügen, mit sterilisierter Watte verstopfen u. 20 Min. sterilisieren. Vf. hat bei 17 mit diesem Ersatz genährten, unter 8 Monaten alten Kindern Ernährungsversuche angestellt, welche ihn zu weiteren Schritten auf dem von ihm beschrittenen Wege ermuntern. (Med. News. 1891. [31/1.]; Hyg. Rundsch. **1.** 529—31. Juli.) PROSKAUER.

Robert Immerwahr, *Über das Vorkommen von Toxalbuminen im menschlichen und tierischen Organismus.* Vf. hat auf BRIEGER's Veranlassung festzustellen versucht, ob im Blute u. in den Geweben von Mensch u. Tier bei den verschiedensten Infektionskrankheiten Toxine oder Toxalbumine nachgewiesen werden können. Vf. gelang es, aus den Organen von an Tetanus zu Grunde gegangenen Tieren das bereits von BRIEGER u. FRÄNKEL (**90.** I. 807) dargestellte Toxalbumin des Tetanus zu gewinnen. Aus dem Blutserum von zwei Kaninchen, welche am Impftetanus gestorben waren, konnte kein wirksamer Giftstoff erhalten werden, während dies der Fall war bei Verarbeitung der Leber, Milz, Nieren, des Herzens u. Gehirns. Letzteres geschah in der Weise, daſs die Organe unter aseptischen Kautelen aus den freien Kadavern herausgenommen u. fein zerhackt mit 200 ccm sterilem dest. W. ausgelaugt wurden. Sodann wurde durch CHAMBERLAND-Kerzen filtriert u. das Filtrat nach BRIEGER u. FRÄNKEL weiter behandelt. 0,01 g u. 0,005 g dieses ll. Toxalbumins Mäusen injiziert,

brachte bei ihnen die Erscheinungen des Tetanus hervor. Bei einigen Versuchen zeigte das Tetanusgift erhebliche Intensitätsschwankungen hinsichtlich seiner Giftigkeit, wie dies vom Toxalbumin der Diphtheritis besonders bekannt ist (**91.** I. 1078).

Scharlachkranken durch blutige Schröpfköpfe entzogenes Blut enthielt keine giftigen Stoffe; nur in einem Falle von Scharlach, welcher mit Urämie einherging, wirkte das Blutserum auf die damit geimpften Mäuse unter heftigen tonischen und clonischen Krämpfen tödlich ein; nach BRIEGER u. FRÄNKEL behandelt, wurde eine in Wasser ll., stark giftige, eiweifsähnliche Substanz isoliert. (DMW. 1891. Nr. 30. Sep.-Abdr. v. Vf. einges.) PROSKAUER.

G. Loimann, *Analytische Untersuchungen über die chemisch wirksamsten Prinzipien der Moorbäder und ihren therapeutischen Wert.* Die Analyse eines dicken Moorbades von 35° ergab bei der Analyse:

	Moorbrei	Lauge
$FeSO_4$	1,96 p. c.	3,25 p. c.
Na_2SO_4	0,18 „	0,23 „
$CaSO_4$	0,42 „	Spuren
Neutralisierbare H_2SO_4	1,59 „	1,37 „
Summa der löslichen Stoffe	5,88 „	5,53 „

Neben den bekannten, therapeutisch wirksamen Stoffen findet sich demnach im Moorbade freie H_2SO_4 in grofser Menge vor, deren Ätzwirkung in der dicken, schwer beweglichen M. nur selten eine hochgradige wird. Der nächste Effekt der Moorbäder ist wohl ein ziemlich kräftiger Hautreiz, der durch Anregung des Stoffwechsels Allgemeinerkrankungen, wie Ernährungsstörungen u. Nervenleiden günstig beeinflufst. Auf Haut u. Schleimhäute wird sich, soweit dieselben betroffen werden, die adstringierende Wirkung des $FeSO_4$ u. die desinfizierende Wirkung der H_2SO_4 geltend machen. Bei den Erfolgen bei exsudativen Prozessen kommen zu den chemischen auch die thermischen u. rein kataplasmatischen Einflüsse hinzu. (TMon. **5.** 344; ChZ. **15.** Rep. 209.) HEFELMANN.

M. Löb, *Peptonurie bei Masern und Bemerkungen über Propeptonreaktionen.* Vf. wendet sich gegen KÖTTNITZ (**91.** II. 385), dem es nicht gelungen ist, bei der in Rede stehenden Krankheit Propeptonurie aufzufinden, während es in fast allen Fällen möglich war, Peptonurie festzustellen. Vf. erklärt den Widerspruch zwischen seinen u. den Angaben von KÖTTNITZ bezüglich des Propeptons durch folgende Umstände. Das Propepton hat Vf. fast immer nur während oder direkt nach der Defervescenz gefunden, oft nur während 12—24 Stdn., manchmal auch etwas länger. Wird der Harn daher nicht täglich zweimal während der ganzen Erkrankung untersucht, so ist das Übersehen des Propeptons leicht erklärlich. So vermifst Vf. bei KÖTTNITZ die Angabe, wie oft er den Harn während der Masern untersucht hat u. an welchen Tagen von ihm Peptonurie gefunden wurde. Auffallend ist Vf. vor allem die Bemerkung, dafs der Zusatz von NHO_3 zum nicht erhitzten Harn kein Resultat gab. Dieser negative Befund erklärt sich wahrscheinlich so: Es ist dem Vf. einige Male vorgekommen, dafs bei tropfenweisem Zusatze von NHO_3 derselbe Harn klar blieb, der kurze Zeit vorher einen reichlichen Nd. ergeben hatte. Der Nachweis des Propeptons gelang jedoch regelmäfsig, wenn Vf. solchem Harn einen kleinen Tropfen der genannten Säure zusetzte u. $^1/_2$—1 Minute wartete. Es bildeten sich weifse Streifen, u. erst jetzt bewirkte weiterer Säurezusatz stärkere Trübung u. reichlichen Nd. mit seinem charakteristischen Verhalten. Die Prüfung mit Essigsäure u. Ferrocyankalium ergiebt unsichere Resultate, über das Verhalten des Ammoniumsulfats bei Propeptonurie besitzt Vf. keine Erfahrung, dagegen erhielt derselbe fast regel-

mäfsig mit bis zur Sättigung gelöstem Kochsalze einen Nd., der auf Essigsäurezusatz stärker wurde u. beim Kochen wieder verschwand. Ebenso bewirkte Pikrinsäure (resp. das ESBACH'sche Reagens) einen weifsflockigen Nd., der beim Erwärmen wieder verschwand. Auch gelang es, in allen Fällen von Propeptonurie die Diazoreaktion nachzuweisen. Die Biuretreaktion zeigt sich in der Regel erst dann, wenn man den erhaltenen Nd. der betr. Probe unterwirft. Die Widersprüche der einzelnen Autoren bezüglich des Propeptons erklären sich zum Teil auch dadurch, dafs das Propepton kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge von 3—4 Eiweifssubstanzen ist, die verschiedene Rkk. aufweisen.

Nach dem Gesagten mufs Vf. an seiner Behauptung von dem häufigen Vorkommen der Propeptonurie bei Masern festhalten, bei der nahen Verwandtschaft der in Rede stehenden Eiweifskörper kann der Maserharn möglicher Weise aber auch aufeinander folgend Propepton oder Pepton enthalten. Albuminurie neben Propeptonurie hat Vf. unlängst bei Masern angetroffen. (Cm. 1891. 577—80. 1/8.) SACHSSE.

M. Schulz und **Th. Weyl**, *Zur Kenntnis der Lymphe.* Das REISSNER'sche Lymphpulver bestand aus:

10,22%	W.	2,5%	Alkoholextrakt
4,7 %	Asche	35,3%	Ätherextrakt
37,38%	unlösliche Gewebsanteile (aus dem Rest bestimmt).		

Von der Asche waren 12,6% l. u. 87,3% unl., dieselbe enthielt Na, Spuren von K, Ca, Mg, SO_3, P_2O_5 u. keine CO_2. Das Alkoholextrakt war frei von Kreatin und Kreatinin, enthielt aber wahrscheinlich Seifen. Im Ätherextrakt fanden sich Fette, Lecithin u. Cholestearin.

Bei der Analyse zweier Proben von Lymphe (Inhalt der Vaccinepusteln von Kälbern) wurden erhalten:

Bei Präparat A 76,8% W., 1,027% Asche, wovon 46,5% l. waren. Das Präparat B wurde mit A. u. Ä. extrahiert; im Extrakt von letzterem wurde Cholestearin u. Phosphorsäure nachgewiesen, welche letztere auf Lecithingehalt hindeutet. Das alkoh. Extrakt enthielt Kreatinin. Das Pockenvirus ist äufserst schwer dialysierbar. Humanisierte, wie animale Lymphe durch Thonfilter filtriert, lieferten Filtrate, in denen die aktive Substanz nicht vorhanden war. Vff. glauben daher, dafs dieselbe entweder durch Filtrieren zerstört wird, oder, was viel wahrscheinlicher ist, dafs das Pockenvirus eine Funktion der lebenden, in der Lymphe enthaltenen Keime sei. (ZH. **10**. 523—24.) PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

J. W. Retgers, *Beiträge zur Kenntnis des Isomorphismus. IV. Mit 6 Figuren.* (Vgl. **90**. I. 568; **90**. II. 492 u. 832.) *8. Über den Nachweis des Isomorphismus mittels farbiger Mischkrystalle.* Nach früheren Betrachtungen findet der Vf. die Grundbedingung der Annahme einer Isomorphie in der Möglichkeit, Mischlingskrystalle zu bilden, deren physikalische Eigenschaften dem allmählichen Wechsel der Zus. entsprechend sich ebenfalls allmählich ändern. Zu den in früheren Arbeiten ausgenützten physikalischen Eigenschaften fügt der Vf. die Farbe bei, welche wenigstens zum qualitativen Nachweis (da quantitäre Bestimmung der Nüance nicht wohl durchführbar) der Existenz von Mischlingskrystallen dann vorzüglich geeignet ist, wenn die Grenzglieder sehr different in der Färbung sind. Beispiele bieten das farblose $KClO_4$ mit dem dunkelroten $KMnO_4$, das farblose K_2SO_4 mit dem dunkelgrünen K_2MnO_4 dar, zwischen denen alle Übergangsnüancen leicht darstellbar sind. Als besonders vorteilhaft stellt sich diese neue Methode bei leicht zerfliefslichen Sub-

stanzen heraus, bei denen die Krystallwinkel unbestimmbar sind, sowie bei Darst. mikroskopisch kleiner Krystalle.

9. Der Isomorphismus bei den Perchloraten und Permanganaten der Alkalien. Unter Anwendung der im vorigen Abschnitte geschilderten Methode wird die Isomorphie im rhombischen Systeme bewiesen für $KMnO_4$, $KClO_4$, $(NH_4)ClO_4$, $RbClO_4$, $CsClO_4$ u. $TlClO_4$, wobei für das letztere Salz bloſs die Ähnlichkeit der Krystallform u. die Analogie als Beweis angeführt werden kann, da sich dasselbe mit $KMnO_4$ zu Thallisalz zersetzt. — $NaClO_4 + 3aq.$ u. $NaMnO_4 + 3aq.$ sind wegen allzu groſser Zerfließlichkeit nicht näher untersuchbar. $LiMnO_4$ und $LiClO_4$ sind isomorph im hexagonalen Systeme. $AgClO_4$, rhombisch, u. $AgMnO_4$, monoklin, sind durch eine labile Modifikation des letzteren Salzes für sehr geringe Mengen von $AgMnO_4$ in $AgClO_4$ isomorph; die Mischlingskrystalle zeichnen sich durch einen vorzüglichen Pleochroismus aus, von dem übrigens der Vf. annimmt, daſs er gewissermaſsen latent dem farblosen $AgClO_4$ zukommt u. durch minimalen Zusatz des färbenden $AgMnO_4$ ausgelöst wird, wie ja auch Apatit, Zirkon, Rutil u. Sapphir, an sich farblos, durch geringen Zusatz färbender Subst. pleochroitisch werden. — Von Alkaliperjodaten wurde nur KJO_4 untersucht u. mit $KMnO_4$ isomorph befunden. Alkaliperbromate erwiesen sich als nicht existenzfähig.

10. Der Isomorphismus der Sulfate, Seleniate, Chromate und Manganate der Alkalien. Auch hier wird von Darst. gefärbter Mischlingskrystalle ausgegangen, wobei K_2MnO_4 als Färbungsmittel dient, sofern sich die Anwendung nicht wie bei den Thallium- u. Ammoniumsalzen durch Zersetzungserscheinungen verbietet. Nach den Resultaten schlieſsen sich eng zu einer isomorphen Gruppe von rhombischen, pseudohexagonalen, schwach doppeltbrechenden Krystallen mit prismatischem oder pyramidalem Typus zusammen: K_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, Rb_2SO_4, Cs_2SO_4, $TlSO_4$, K_2SeO_4, $RbSeO_4$, $CsSeO_4$, Tl_2SeO_4, K_2CrO_4, $RbCrO_4$, $CsCrO_4$, K_2MnO_4, Rb_2MnO_4 u. Cs_2MnO_4, sämtlich mit Säulenwinkeln zwischen 120° 24′ u. 122° 2′ schwankend. Mit ihnen sind vermutlich durch Isodimorphie verbunden die im übrigen isolierten Salze: das monokline $(NH_4)_2SeO_4$, das rhombische $(NH_4)CrO_4$ (mit dem Säulenwinkel = 129° 45′) u. das nur in krystallinischen Körnern darstellbare $TlCrO_4$. Scharf von dieser ersten Hauptgruppe getrennt sind die Na-, Ag- u. Li-Salze, welche wiederum in die drei Untergruppen geteilt erscheinen: 1. in lebhaft doppeltbrechenden, rhombischen Pyramiden krystallisieren: Na_2SO_4, Ag_2SO_4, Na_2SeO_4 u. Ag_2SeO_4; 2. in rhombischen Säulen: Na_2CrO_4, Na_2MnO_4 u. Ag_2CrO_4; 3. in rhombischen Nadeln: Li_2SO_4, Li_2SeO_4 u. Li_2CrO_4. Indem nähere Unterss. der Mischungen dieser Salze unter einander nur zum Teil durchgeführt sind, kann nur als wahrscheinlich angenommen werden, daſs sämtliche Glieder der ersten Hauptgruppe samt dem Anhange unter einander als Konsequenz der Isomorphie, resp. Isodimorphie Mischlingskrystalle in allen möglichen Verhältnissen bilden, daſs aber zwischen den Gliedern der ersten u. der zweiten Hauptgruppe der chemische Kontrast zur Erzeugung von Doppelsalzen mit oder ohne beschränkter Mischung an den beiden Extremen drängen wird. Näher besprochen wird das rhombische $(NH_4)NaSO_4 + 2aq.$ (ber. 41,0%, gef. 40,4% Na_2SO_4; ber. 20,8%, gef. 21,2% H_2O), aus dessen Lsg. bei 50—70° sich ein rhombisches Salz mit pseudohexagonalem Typus herausbildet, das trotz dem gefundenen Gehalt von 3,2% W. doch für das wasserfreie Salz gehalten wird (ber. 51,8%, gef. 50,5% Na_2SO_4).

11. Der Isomorphismus der Wolframate und Molybdate mit den Sulfaten, Seleniaten etc. Wieder unter Anwendung von durch Kaliummanganat gefärbter Mischkrystalle gelang der direkte Nachweis der Isomorphie von K_2WO_4 u. K_2MoO_4 mit den Sulfaten etc. Der Vf. plaidiert deshalb für eine Vereinigung der Wolframate u. Molybdate mit den Sulfaten u. Chromaten, namentlich auch im Mineralsystem, u. giebt für die isodimorphen Bezüge der genannten Körper folgende Tabelle:

Rhombisch	Monoklin	Quadratisch	
$CaSO_4$ (Anhydrit)		$CaWO_4$ (Scheelit)	$CaMoO_4$ (künstl.)
$SrSO_4$ (Cölestin)			$SrMoO_4$ (künstl.)
$BaSO_4$ (Schwerspat)	$BaCrO_4$ (künstl.)		$BaMoO_4$ (künstl.)
$PbSO_4$ (Bleivitriol)	$PbCrO_4$ (Krokoit)	$PbWO_4$ (Stolzit)	$PbMoO_4$ (Wulfenit)

Der Versuch, auch die *Uranate* auf ihre Bezüge zu diesen Salzen zu untersuchen, scheiterte an der Unmöglichkeit, ein mit K_2MnO_4 mischbares K_2UO_4 darzustellen.

12. Tellurate sind nicht isomorph mit Sulfaten und Seleniaten. Aus einer Lsg. von K_2MnO_4 und K_2FeO_4 krystallisiert das letztere Salz farblos, was, da gerade die Kalisalze die isomorphen Bezüge am energischsten zum Ausdruck bringen, als Mangel einer derartigen Verwandtschaft gedeutet wird. Der Vf. macht darauf aufmerksam, daſs überhaupt die Verwandtschaft zwischen Tellur u. Schwefel eine geringe ist u. eigentlich nur in der Isomorphie von PbTe u. Ag_2Te mit PbS u. Ag_2S besteht, daſs dagegen Tellur den vierwertigen Elementen Platin oder Zinn in vieler Beziehung nahe steht, wie sich dies besonders in der Isomorphie zwischen K_2TeCl_6, K_2SiF_6, K_2SnCl_6 u. K_2PtCl_6 (sämtlich tesserale Oktaeder bildend) ausspricht. — Das *Osmiat*, K_2OsO_4, wasserfrei darzustellen u. mit K_2MnO_4 zu mischen, gelang nicht; dagegen wird bei dieser Gelegenheit FREMY's Notiz, $K_2OsO_4 + 2$ aq. sei tesseral, dahin berichtigt, daſs das Salz vielmehr rhombisch oder quadratisch ist. (ZP. **8**. 6—75.) NIES.

A. de Gramont, *Künstliche Darstellung des Datoliths.* Durch Erhitzen von 25 g gepulvertem Borax, 5 g Kalksilikat, welches durch Fällung von Chlorcalcium mit Natronsilikat erhalten worden war, u. Wasser im geschlossenen Platinrohr von FRIEDEL während 36 Stdn. auf 400°, wurden neben amorpher Substanz und durchsichtigen Nadeln (wahrscheinlich Wollastonit) kleine Krystalle erhalten, die starke Doppelbrechung zeigten und monoklin zu sein schienen, wiewohl die Formen nicht deutlich erkannt werden konnten. Die Zusammensetzung ist unter 1 und 2 angegeben u. mit der des Datoliths von Andreasberg 3 u. des Botryoliths von Arendal 4 verglichen:

	1	2	3	4
SiO_2	35,39	—	37,36	36,0
CaO	35,95	35,96	35,67	39,5
H_2O	6,65	6,37	5,71	6,5
FeO	1,19	—	—	1,0
B_2O_3 (Differenz) . .	20,82	—	21,26	17,0
D.	3,05	—	2,8—3,0	2,8—2,9

Es scheint also Datolith vorzuliegen; für die Darst. desselben muſs ein groſser Überschuſs an Borsäure in den reagierenden Substanzen vorhanden sein, weil durch die Einw. von W. auf Datolith nach FRIEDEL Wollastonit entsteht. (Cr. **113**. 83—84. [13/7.*] Lab. von FRIEDEL.) BODLÄNDER.

Bauxit- *Vorkommen in Frankreich.* Im Depart. l'Herault (bei Velleveyras) sind Bauxitlager erschlossen worden. Die analysierten Varietäten ergaben folgende Resultate bei der Analyse:

	I	II	III
SiO_2	9,00%	10,40%	14,98%
Al_2O_3 . . .	70,38 „	68,50 „	64,84 „
Fe_2O_3 . . .	5,12 „	3,44 „	5,38 „
H_2O	15,50 „	17,66 „	14,80 „

(Monit. Céram. et de la Verrerie. 1891. **22**. 127; ChZ. **15**. Rep. 200. 25/7.) PROSK.

R. N. Brackett und **J. Francis Williams**, *Newtonit und Rectorit, zwei neue Mineralien der Kaolinitgruppe.* Der *Newtonit* wurde in dunkelgrauem Thon eingebettet im Kohlenkalk von Sneeds Creek, Newton Co, Arkansas gefunden u. nach dem Fundort benannt; es ist eine rein weiſse, weiche, kompakte M. von D. 2,37 u. unschmelzbar vor dem Lötrohre. Von konz. HCl wird das Mineral nur wenig, von konz. H_2SO_4 und kochender, gesättigter Kalilauge leicht gelöst. Die Zus. der bei 110—115° getrockneten Substanz entspricht bis auf etwas Fe_2O_3, CaO und Alkali ziemlich genau der Formel $Al_2O_3.2SiO_2.4H_2O$, u. wenn man den Gewichtsverlust der lufttrockenen Substanz bei 110—115° als Krystallwasser auffaſst, so ist die Formel $Al_2O_3.2SiO_2.4H_2O + H_2O$. Die Zus. des Halloysits ist eine ähnliche, wie die des bei 110° getrockneten Newtonits, aber von diesem wurde meist das lufttrockene Material analysiert, und die Formel des Halloysits ist wahrscheinlich $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O + H_2O$, also die eines Kaolins mit 1 Molekül Krystallwasser. — Unter dem Mikroskop l. sich bei starker Vergröſserung die M. in doppeltbrechende, rhombische Tafeln auf, die ‖ u. senkrecht zu ihren Diagonalen auslöschen; die Axe der gröſsten Elastizität ist parallel der kürzeren, die der kleinsten parallel der längeren Diagonale. Die Krystalle sind wahrscheinlich Rhomboeder.

Der *Rectorit* wurde in geringer Teufe in einzelnen Nestern in untersilurischem Sandstein von Marble Township bei Hot Springs, Garland Co, gefunden. Er ist weicher als Talk, von weiſser Farbe u. ähnelt sehr dem Bergleder, hat aber seifiges Aussehen wie Speckstein. Das Mineral enthält zahlreiche, z. Teil gut ausgebildete Quarzkrystalle als Einschlüsse. Es läſst sich leicht in dünne unelastische, biegsame Tafeln spalten. Dieselben zeigen unter dem Mikroskop ein System paralleler Linien ‖, welchen Auslöschung erfolgt, und nahezu senkrecht dazu ein System weniger scharf ausgeprägter Linien. Die Brechung ist gering, im konvergenten polarisierten Lichte erscheint auf den Tafeln das Axenbild der zweiaxigen Krystalle. Eine Dispersion der Mittellinien scheint nicht stattzufinden. Die Zus. des bei 110° getrockneten Materials wird durch die Formel $Al_2.O_3.2SiO_2.H_2O$, die des lufttrockenen durch die Formel $Al_2O_3.2SiO_2.H_2O + H_2O$ ausgedrückt. Einen technischen Wert als Ersatz des Kaolins besitzt das Mineral nicht.

Von den vier möglichen Gliedern der Kaolinitreihe, $Al_2O_3.2SiO_2.nH_2O$, wo n die Werte 1—4 haben kann, sind durch Rectorit u. Newtonit das erste u. vierte, durch den Kaolinit das zweite repräsentiert. Das dritte ist noch nicht bekannt. (Sil. [3.] **42**. 11—21. Geol. Survey of Arkansas.) Bodländer.

L. G. Eakins, *Neue Analysen von Astrophyllit und Tscheffkinit.* Sehr reiner *Astrophyllit* wurde in Pike's Peak, Colorado, aufgefunden u. wegen seiner Reinheit analysiert, obwohl sich eine Analyse von König auf das Mineral desselben Fundortes bezieht. Es wurden gefunden:

Ta_2O_5	SiO_2	TiO_2	ZrO_2	Fe_2O_3	Al_2O_3	FeO
0,34	35,23	11,40	1,21	3,73	Spur	29,02

MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O
5,52	0,22	0,13	5,42	3,63	4,18

Dies bestätigt die von Brögger aufgestellte Formel: $R_4^{II}R_4^{I}Ti(SiO_4)_4$.

Tscheffkinit wurde in Bedford Co, Virginia gefunden; es sind mehr oder weniger runde Körner, die durch zahlreiche Sprünge eingetretene Verwitterung anzeigen und auf frischen Bruchflächen bandenförmige Struktur durch den Wechsel von glänzendem schwarzen, mit mattem schwarzen Material besitzen. Eine Trennung beider Schichten wurde soweit als möglich bewirkt. Die Analyse I bezieht sich auf das glänzende Material von D^{27}. 4,33, das sich auch dadurch von dem matten Material der Analyse II $D^{22,2}$. 4,38 unterscheidet, daſs jenes innerhalb 5 Minuten, dieses erst nach

einer Stunde und mehr von warmer, mäßig konzentrierter HCl, H_2SO_4 oder HNO_3 zersetzt wird. Die Analysen ergaben:

	Ta_2O_5	SiO_2	TiO_2	ZrO_2	ThO_2	$(YEr)_2O_3$	$(LaDi)_2O_3$
I.	0,08	20,21	18,78	Spur	0,85	1,82[1]	19,72
II.	0,08	18,99	18,99	Spur	0,75	1,64[2]	17,16

[1] Mol.-Gew. 308.
[2] Mol.-Gew. 312.

	C_2O_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	H_2O
I.	20,05	3,60	1,88	6,91	4,05	0,55	0,06	0,94
II.	19,08	3,65	2,89	5,92	5,24	0,48	0,04	2,06

Eine rationelle Formel läßt sich aus diesen Zahlen für die Zus. des Tscheffkinits nicht ableiten, und dies führt zusammen mit den Ergebnissen der mikroskopischen Untersuchung von Dünnschliffen zu dem Schlusse, daß der Tscheffkinit kein Mineral, sondern ein Gemenge ist. (Sil. [3.] **42**. 34—38. Washington. U.-S. Geological Survey.) Bodländer.

Joseph Stanley Brown, *Ist Bernardinit ein Mineral oder ein Pilz?* Eine genaue Unters. des von Stillmann als neues Mineralharz beschriebenen Bernardinits von San Bernardino Co., Californien, ergab, daß dasselbe ein vegetabilisches Harz sei, welches einen Pilz, Polyporus officinalis, überzieht. Der Pilz wächst an den Wurzeln von verschiedenen Fichten, und die Harzausscheidung wird wahrscheinlich durch den infolge des Wachstums des Pilzes hervorgerufenen Reiz verursacht sein. (Sil. [3.] **42**. 46—50.) Bodländer.

G. F. Kunz, *Eigenschaft des Diamanten.* Boyle hat bereits 1693 die Angabe gemacht, daß einige Diamanten durch die Wärme der Hand phosphoreszieren, daß sie das Licht absorbieren, wenn sie einer Kerze nahe gehalten werden, u. Licht ausstrahlen, wenn sie gerieben werden. Vf. hat sich davon überzeugt, daß nicht nur Boyle's Angabe, nach welcher einige Diamanten im Dunkeln phosphoreszieren, nachdem sie dem Sonnenlichte oder Bogenlichte exponiert worden, richtig ist, sondern auch, daß alle Diamanten leuchten, wenn sie an Holz, Tuch oder Metall gerieben werden. Diese Eigenschaft wird sich jedenfalls bei der Unterscheidung der Diamanten von anderen harten Steinen verwerten lassen. Sie ist offenbar keine elektrische, da sie in diesem Falle nicht auftreten könnte, wenn der Diamant an Metall gerieben wird. (Nature **44**. 88; NRd. **6**. 400. 1/8.) Sachsse.

R. Beck u. **Willi Luzi**, *Bildung von Graphit bei der Kontaktmetamorphose.* Der Graphit findet sich in der Natur in mehrfacher Weise. Zunächst tritt er innerhalb der Gesteine der archäischen Formation in Gestalt von Lagern, Linsen, Gängen und Nestern auf, dann aber tritt der Graphit in höchst eigentümlicher Weise auch in gewissen Gesteinen für den Glimmer ein. Schließlich treten, wie Vff. nachgewiesen haben, schön krystallisierte Graphitkryställchen in Gesteinen auf, welche durch den Kontakt mit alten Eruptivgesteinen metamorphisiert wurden. Die Graphitkryställchen sind in diesem Falle nachweisbar aus der amorphen, kohligen Substanz von ursprünglichen Thonschiefern und Kieselschiefern entstanden. In den Sektionen Pirna und Kreischa finden sich obersilurische Thonschiefer und Kieselschiefer, welche sehr reich an Kohleteilchen sind. Diese Thon- und Kieselschiefer liegen teilweise im Kontaktbereich von Granitit u. Hornblendegranitit. Die nähere Unters. lehrte nun, daß dieselben innerhalb dieses Kontaktbereiches zu graphitischen Gesteinen umgewandelt wurden. Zur Unters. des Graphits war besonders ein daran sehr reicher Chiastolithschiefer und ein Graphitquarzit geeignet. Der daraus isolierte Graphit

zeigte die chemischen und krystallographischen Eigenschaften des Graphits und die Zusammensetzung:

C	98,84	99,94
H	0,21	0,05

(B. **24.** 1884—86. 22/6.) SACHSSE.

Karl Zimányi, *Mineralogische Mitteilungen.* Zu Eichalm bei Pregratten in Tyrol wurde ein neues Vorkommen von *Brookit* in schönen 20—40 × 15—25 × 2—3 mm grofsen Krystallen gefunden. Beobachtet wurden folgende Flächen: {100}, {010}, {001}, {110}, {210}, {021}, {043}, {104}, {134}, {122}. Vorherrschend sind {100} u. {134}. — In den Kalksteinbrüchen des kleinen Schwabenberges bei Budapest fand sich eine Druse von gänzlich in *Limonit* umgewandelten Pyritwürfeln mit kleinen Oktaëderflächen auf Konglomeratkalkstein. (Földtani Közlöny. **21.** Nach eingesandtem Sep.) BODL.

C. Martini, *Über einen Sand aus der Bai von Assab.* Die gröfseren Bruchstücke des 100 m vom Meeresufer am Vorgebirge Luma gesammelten Sandes sind schlackige, poröse Lava. Im übrigen bestand er aus 28 % mit dem Magnet ausziehbaren Tln. (nach dem Vf. titanhaltiges Eisenoxyd, Chromeisen u. etwas gediegenes Eisen), 25 % Kalkspat, 7 % Apatit, 6 % Quarz, 4 % Feldspat (Plagioklas), 5 % Olivin u. 4 % Augit. Den Rest (1 %) bilden kleinste Lavenfragmente u. unbestimmbare Substanzen. (Sep. aus Atti della Società Ligustica di Scienze nat. 20/6. 90. Genua.) NIES.

W. H. Weed, *Ein goldhaltiger Quellabsatz.* Der grofse Reichtum an Gold, den die Grube am Mount Morgan, Queensland, Australien, darbietet (1889 wurde Gold im Werte über 20 Mill. Mark gefördert), ist an goldhaltiges Brauneisenerz geknüpft, welches in stalaktitischen Massen die Hohlräume eines porösen Kieselsinters ausfüllt. Der Kieselsinter ist Gesteinen von permischem oder noch höherem Alter in einer Gegend aufgelagert, in welcher heute keinerlei Sinterabsätze durch Quellen geliefert werden. Die chem. Unters. des Sinters (Nr. 1, durch E. A. SCHNEIDER analysiert) ergab nahe Übereinstimmung mit der Zus. desjenigen vom Yellowstone Park (Nr. 2, durch J. E. WHITFIELD analysiert) u. von Steamboat Springs, Nevada (Nr. 3, von WOODWARD analysiert); der letztere Ort bietet mit dem australischen Fundorte insofern eine weitergehende Analogie dar, als sich in den Spalten des dortigen Sinters auch heute noch eine Erzbildung mit einem kleinen Gehalte an Gold vollzieht. In den Sintern des Yellowstone Parks konnte Gold trotz sorgsamster Unters. nicht nachgewiesen werden.

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3	H_2O [1]	Glühv.	Summe
1.	94,02	2,27		0,07	Spur	—	—	—	1,07	2,29	99,72
2.	93,88	1,72	0,14	0,25	0,07	0,28	0,23	0,20	3,37		100,33 [2]
3.	92,67	0,80		0,14	0,05	0,18	0,75	—	5,45		100,04

[1]) Bei 105°. — [2]) Einschliefslich 0,18 % NaCl.

(Sil. [3] **42.** 166—69. 1/8.) NIES.

J. J. Sederholm, *Über die finnländischen Rapakiwigesteine.* Die näher unters. Gesteine nehmen grofse Areale in zwei weit getrennten Gebieten ein, im Wiborger Distrikte, am Nordufer des finnischen Meerbusens u. im Bereiche der Ålandsinseln am Ausgange des bottnischen Meerbusens. I. Die *Wiborg-Rapakiwimasse* bedeckt eine Fläche von mehr als 25 000 qkm. Das Gestein stellt eine Art von grobkörnigem Granitporphyr dar. Die Einsprenglinge bestehen ganz vorwiegend aus ziegelrotgefärbten Orthoklasen von 2—12 cm Länge, deutlich eiförmiger Gestalt, fast ausnahmslos von weifsem Plagioklas mantelförmig, im Durchschnitte wie von einem weifsen Ringe umgeben. Der Orthoklas ist reich an Einschlüssen von Plagioklas,

Quarz, Biotit, Hornblende, die zonar gehäuft, im Querschnitt konzentrische, gleichfalls oval verlaufende Anwachsstreifen markieren. Die Ovoidgestalt der Orthoklase kann nicht als Resorptionserscheinung aufgefaſst werden, da sie während der ganzen Wachstumsperiode der Krystalle bestanden haben muſs bis zuletzt, als sich der Oligoklasmantel bildete. Vielleicht ist die starke Beimengung fremder Einschlüsse Ursache, daſs eckige Krystallumrisse sich nicht ausbilden konnten. — Die Zwischenmasse ist relativ grobkrystallin, sie besteht aus: Biotit, Hornblende (zuweilen mit Augitkern), Plagioklas, Orthoklas, Quarz. Letzterer erscheint in rundlichen Körnern oder vollendeten Dihexaedern und ist nicht bloſs mit den Feldspäten, sondern auch mit den beiden übrigen Gemengteilen schriftgranitisch verwachsen, so daſs hieraus auf sehr frühzeitigen Beginn der Quarzausscheidung in diesen Gesteinen zu schlieſsen ist. Eigentümliche accessorische, aus Quarz und Orthoklas bestehende kleinkörnige, bis faustgroſse Bestandmassen werden wie die porphyrischen Orthoklase von einer dünnen Oligoklashülle umschlossen. Kleindrusige Hohlräume sind nicht selten. Infolge beträchtlicher Beimengung von Biotit und Hornblende hat die körnige Grundmasse dieses Rapakiwis eine ins Schwärzlichgrüne neigende Farbe, von welcher darum die groſsen rotgefärbten Orthoklase mit ihren weiſsen Oligoklasringen sich deutlich abheben. An strukturellen Abänderungen der Wiborg-Rapakiwi sind zu verzeichnen: 1. Gesteine, in welchen die Plagioklashüllen, wie auch Abrundung der Orthoklase verschwinden, und der eigentliche Orthoklas mehr oder weniger vollständig durch Mikroklin ersetzt wird. Quarz auch hier vorwiegend krystallographisch begrenzt; Habitus im allgemeinen mehr rein granitisch. — 2. Gangförmig auftretende Gesteine von feinerem Korne mit deutlicher Granophyrstruktur, dazu eigentliche granitporphyrische Modifikationen, endlich Quarzporphyre; letztere stellen sich fast immer an den äuſseren Grenzen des Rapakiwigebietes und nahe auſserhalb derselben ein. 3. Pegmatite als grobschriftgranitische Verwachsungen von Quarz u. Feldspat bilden als Hohlraumausfüllungen oder Gangmassen nicht häufige Vorkommnisse. Mechanische Deformationen sind auffällig selten, zumal die hier und da hervortretende undulöse Auslöschung der Quarze nicht auf erstere, sondern eher auf Spannungserscheinungen in der sich abkühlenden, festwerdenden Gesteinsmasse zurückzuführen sind. — II. Die *Åland-Rapakiwimasse* besteht aus ähnlichen ovoidalen, doch durchschnittlich kleineren Orthoklaseinsprenglingen, dihexaedrischen Quarzen u. einer schriftgranitischen Quarzfeldspatgrundmasse mit Hornblende und Biotit. Da die Grundmasse des Åland-Rapakiwi durchschnittlich mehr ins Rötliche fällt, treten die Einsprenglinge weniger deutlich hervor als im Wiborggestein. — In gewissen Abänderungen fehlen die runden Orthoklaseinsprenglinge, dafür stellen sich Oligoklase ein; bei feinkörniger Grundmasse entstehen Übergänge zu quarzporphyrischen Abänderungen; echte Quarzporphyre mit mikrofelsitischer Basis sind auch hier auf die Randzone beschränkt. Gröſsere Areale nimmt eine granitartige Abänderung ein, die fast ausschlieſslich aus einer schriftgranitischen Durchdringung von Quarz u. Feldspat besteht, etwas Biotit u. Hornblende, zahlreiche kleine Hohlräume aufweist, der porphyrischen Einsprenglinge aber fast entbehrt. Dieselbe bildet auch gangartige Durchsetzungen im Hauptgestein, aber ohne scharfe Grenze gegen dasselbe.

In struktureller Hinsicht stehen die Rapakiwigranite zwischen den Tiefengesteinen einerseits und den Ergufsgesteinen andererseits; von den ersteren haben sie hauptsächlich das relativ Grobkörnige, von letzteren besonders die verbreitete idiomorphe Entwickelung des Quarzes. Was das Alter der Rapakiwigesteine betrifft, so sind sie entschieden jünger als die Komplexe der mit Schiefergesteinen verbundenen Granite u. Gneiſsgranite mit ihren intensiv dynamometamorphen Abänderungen. Der diese letzteren erzeugende Faltungsprozeſs war beendet, als die Rapakiwigesteine zur Eruption gelangten. Sie sind demnach postarchäisch, dagegen, da im Rapakiwigebiete von Nystad der hier auftretende rote, dem Dalaquarzit überaus ähnliche

Sandstein den Rapakiwi überlagert, prä- oder frühcambrisch. An anderer Stelle schaltet sich zwischen aufgerichteten archäischen, die Basis bildenden Komplexen u. dem randlichen Rapakiwi-Quarzporphyr eine Tufflage ein; ein Beweis dafür, daſs das Rapakiwimagma z. Teil sicher als deckenartiger Erguſs erstarrte. (Tsch. 12. 1—31. Heidelberg. Februar 1891.) Sauer.

H. Bücking, *Das Grundgebirge des Spessart.* Dasselbe besteht aus zwei Abteilungen, der über 10000 m mächtigen Gneiſsformation mit 1. Granitgneiſs, 2. Diorit- u. Augengneiſs. 3. körnig-flaserigem Gneiſs u. der etwa 6000 m mächtigen Glimmerschieferformation, an deren Aufbau teilnehmen 4. glimmerreicher schieferiger Gneiſs, 5. Quarzitglimmerschiefer u. 6. jüngerer Syenit-, sowie Granitgneiſs. — 1. Der Granitgneiſs, bei Oberbessenbach zu Tage tretend, ist seinem ganzen Habitus und seiner Mikrostruktur zufolge als ein gepreſster Granit aufzufassen. 2. Der Dioritgneiſs in den Thälern von Gailbach, Soden u. Bessenbach weit verbreitet, früher als Syenit bezeichnet, besteht aus Oligoklas, Orthoklas, Hornblende, Biotit, Titanit u. Füllquarz als wesentlichen Bestandteilen, dazu kommt makroskop. Magnetit, mikroskop. Zirkon u. Apatit, sekundärer Epidot. Kataklase an Feldspäten u. Quarzen sehr verbreitet. Das Gestein bildet Abänderungen nach Biotitgneiſs u. Hornblendegneiſs hin, ist reich an Gängen von Pegmatit u. das ausschlieſsliche Verbreitungsgebiet jener charakteristischen, früher als Aschaffite bezeichneten, in schmalen Gängen auftretenden dioritischen Lamprophyre. An der liegenden Grenze, also gegen den Granitgneiſs (1), stellt sich zuweilen ein 10—20 m mächtiges Lager von Quarzitschiefer ein, an der hangenden Grenze, also gegen den körnig-flaserigen Gneiſs 3. dagegen Augengneiſs, in zum Teil enger petrographischer Verknüpfung. — 3. Körnig-flaseriger Gneiſs bildet einen bis 7000 m mächtigen Komplex, ist bald reiner Biotitgneiſs, bald Zweiglimmergneiſs, glimmerreich oder glimmerarm, fein- oder grobkörnig, zum Teil augengneiſsartig. Charakteristischer Übergemengteil ist reichlicher Magnetit, zuweilen auch blätteriger Ilmenit; Druckerscheinungen sind auch hier verbreitet. An untergeordneten Einlagerungen führt dieser Komplex Hornblendegneiſse, Hornblendeschiefer, Quarzfels, körnigen Kalk, an accessorischen Bestandmassen einerseits basische biotitreiche Lagen u. Linsen mit Turmalin u. Fibrolith, Pegmatitknauern mit Turmalin, Cyanit, Granat, Apatit, Beryll. Die Pegmatite sind zum Teil wie bei Mainaschaff in einer dem Bodenmaiser Vorkommen gleichen Schönheit entwickelt. Während in dem unteren Teile ein bunter Gesteinswechsel herrscht, stellen sich in der oberen Region, u. zwar nördlich vom Aschaffthale regelmäſsig Züge von Hornblendegneiſs ein. Diese Gesteine treten mit oder ohne Biotit, zum Teil äuſserst grobkörnig massig, lagenartig, streifig, mit immer reichlichem Orthoklasgehalt, zuweilen auch Titanit führend auf. Bei Sommerkahl (Grube Wilhelmine) ist der körnig-flaſserige Gneiſs kreuz u. quer von zahllosen Spalten u. Klüften durchsetzt, welche mit Fahlerz, Buntkupfererz, Kupferkies, Malachit, Kupferlasur, Kieselkupfer, Kupferglimmer u. einigen selteneren Mineralien erfüllt und überzogen sind. Nach den Lagerungsverhältnissen kann es keinem Zweifel unterliegen, daſs diese Erze durch Auslaugung aus dem den Gneiſs diskordant überlagernden Kupferlettenflötz der Zechsteinformation in den durchklüfteten Gneiſs gelangt sind. — 4. Mit dem glimmerreichen schieferigen Gneiſse beginnt die obere Abteilung des Grundgebirges, welche mit der Glimmerschieferformation anderer archäischer Gebiete parallelisiert wird. In der That tritt der Feldspat häufig so sehr zurück, daſs er nur auf dem Querbruche bemerkt wird, Quarz bildet wie sonst im Glimmerschiefer häufige Knauern, Fältelung u. Rippung bedeckt zuweilen die Schieferflächen, knotige Anschwellungen werden durch groſse Granaten oder Quarzfeldspataggregate erzeugt, durch gleichmäſsigere Verteilung des Quarzes harte Bänke. Diese Biotitgneiſsglimmerschiefer sind reich an accessorischen Bestandteilen, deren häufigste Granat, bis 2 cm groſse Staurolithe, Titan- und Magneteisen, deren seltenere Turmalin und Andalusit sind. Bedeutung erlangen in dieser Stufe mächtige

Quarzitschiefereinlagerungen, während Hornblendegesteine seltener und nur wenig mächtig auftreten. — 5. Die Quarzitglimmerschiefer, zum Teil den Quarzitschiefern der vorigen Stufe ähnlich, bald glimmer-, bald quarzreicher, gehen nach dem Hangenden zu in phyllitische Quarzitschiefer über. Der Glimmer ist vorwiegend silberweiſs, seltener grünlich oder intensiv grün gefärbt, doch in letzterem Falle selbst nur sehr schwache Chromreaktion zeigend. Die Flüssigkeitseinschlüsse in den zuweilen langspindelförmig gestalteten Quarzen gehen ununterbrochen durch verschiedene Körner hindurch; untergeordnet treten hinzu: Granat, Turmalin, mikroskopisch Rutil, Zirkon, Apatit. In dem unteren Horizonte stellen sich als petrograpisch abweichende Einlagerungen biotitreiche Gneiſsglimmerschiefer und Hornblendegesteine, bald mehr Hornblendegneiſse, bald eigentliche Hornblendeschiefer, zuweilen häufig mit Quarzit- und Quarzglimmerschiefern wechselnd ein. — 6. Jüngere Syenit- u. Granitgneiſse. Die Granitgneiſse sind oft recht quarzarm, die Syenitgneiſse zuweilen selbst reich an Titanit, auch granatführend. In einem Hornblendegneiſs dieser Stufe bildet Granat Perimorphosen um die gedrungenen Hornblendekrystalle. Granulitartige Bänke, sowie seltene Quarzitschiefer mit Biotit, Granat und Titanit sind untergeordnete Einlagerungen dieser Stufe. Im Streichen herrscht die SW-NO-Richtung, also das erzgebirgische Streichen vor. (Jahrb. d. königl. preuſs. geolog. Landesanst. 1890. 28—98.) Sauer.

J. D. Dana, *Die nichtvulkanischen Eruptionen des West Rock, Pine Rock, Mill Rock u. Ost Rock in New-Haven. Mit 6 Tafeln u. 16 Holzschnitten.* Die Arbeit ist rein stratigraphischen Inhalts u. behandelt, durch zahlreiche Photographien, Karten u. Profile illustriert, die Lagerungsverhältnisse der Laccolithe, als welche sich die Dolerite der genannten Hügel darstellen. Es sind bis 90 m mächtige Injektionen zwischen die Schichten eines Sandsteins, ohne daſs das erumpierende Material bis zur Oberfläche durchgebrochen ist. (Sil. [3] **42.** 79—110. 1/8. New Haven.) Nies.

C. W. v. Gümbel, *Geologische Anmerkungen über die Thermen von Bormio u. das Ortlergebirge. Mit 4 Holzschnitten.* Von den verschiedenen Quellen wurde das W. der *Pliniusquelle* (Nr. 1. 38,3° mit 1,9 l W. in der Sekunde) u. dasjenige der *Ostgothenquelle* (Nr. 2. 39° mit 1,7 l W. in der Sekunde) durch A. Schwager einer vollständigen Analyse unterworfen u. mit den Resultaten einer früher (1860) von v. Planta-Reichenau ausgeführten Unters. der *Martinsquelle* (Nr. 3. 38° mit 3 l W. in der Sekunde) verglichen:

Gramm im Liter:

	$CaSO_4$	$MgSO_4$	Na_2SO_4	K_2SO_4	NaCl	KCl	$CaCO_3$
1.	0,4423	0,2400	0,0767	0,0037	0,0012	0,0109	0,1283
2.	0,4280	0,2362	0,0795	0,0007	0,0010	0,0109	0,1429
3.	0,4863	0,2520	0,0604	0,0181	0,0112	—	0,1735

	$MgCO_3$	$FeCO_3$	$MnCO_3$	Al_2O_3	P_2O_5	SiO_2	Summe
1.	0,0038	0,0005[1]	Spur	0,0137	Spur	0,0164	0,9375
2.	0,0019	0,0009[1]	Spur	0,0042	Spur	0,0062	0,9124
3.	—	0,0025	0,0014	—	0,00004	0,0207	1,02614.

[1] Fe_2O_3.

Eine erneute Partialanalyse der *Martinsquelle*, von Gümbel ausgeführt, ergab 0,973 g Trockenrückstand mit 0,07334 MgO u. 0,4206 SO_3, ferner für die *Quelle des römischen Bades* 0,8650 g Trockenrückstand mit 0,0568 MgO, 0,5070 SO_3 u. 0,0025 g Cl, sowie für die *Augenquelle* 0,9740 g Trockenrückstand mit 0,0100 g Fe_2O_3. Unter den Quellgasen fehlt H_2S vollständig, so daſs das Vorkommen desselben im *Schlamme* des römischen Bades auf Zersetzung der Sulfate durch Organismen zurückzuführen ist. Der Schlamm enthält in 1 g lufttrockenen Materials 0,125 g durch Schwefel-

kohlenstoff ausziehbaren Schwefels, 0,0004 g Schwefeleisen, ferner 24,3% $MgCO_3$, 13,8% $CaCO_3$, wenig Gips (1,1% SO_3 entsprechend), 0,5% SiO_2 u. Spuren von Arsen- u. Phosphorsäure. Trotz der geringen Menge der gelösten Subst. ist die Sinterbildung eine reichliche. Neubildungen (Nr. 1) sind durch Leptothrix dictyothrix u. Scytonema Bormiense rötlich, durch Aphanocapsa thermalis, Chroococcus membraninus, Lyngbya conglutinata, Chthonoblastus Plantae, Phormidium Lyngbyanum etc. saftgrün gefärbt, während ältere Sinterbildungen (Nr. 2) ärmer an organischer Substanz sind. Die Analysen wurden von A. Schwager ausgeführt:

	$CaCO_3$	$MgCO_3$	$CaSO_4$	K_2O	Na_2O	Al_2O_3	Fe_2O_3 [1]	SiO_2	H_2O [2]
1.	83,44	1,22	3,18	0,12	0,12	1,63	0,72	0,92	8,61
2.	92,80	1,14	1,31	Spur	Spur		3,50		1,25.

[1] Manganhaltig. — [2] Und. organ. Subst.

Summen: 1. = 99,96; 2. = 100.

Der Absatz der Augenquelle, deren W., wie oben bemerkt, an Fe_2O_3 reich ist, bildet einen dem Brauneisenstein ähnlichen Ocker, der viel Arsen enthält, wie eine von A. Schwager ausgeführte Analyse nachweist:

$H_6Fe_4O_9$	CaO	CO_2	As_2O_5	As_2O_3	Sb_2O_5	SnO	P_2O_5	SiO_2	H_2O [1]
64,00	13,25	11,00	3,55	1,18	1,27	0,31	0,24	4,20	0,85.

[1] Und. organ. Subst. — Summe = 99,85.

Auch in den übrigen Absätzen u. den Trockenrückständen der Quellen liefsen sich Spuren von Arsen nachweisen.

Die Frage nach der *Bildung* der Thermen von Bormio wird durch eine eingehende Schilderung der stratigraphischen Verhältnisse eingeleitet. Aus diesem Teile der Arbeit ist hier nur hervorzuheben, dafs das ganze, den Ortlerstock zusammensetzende Schichtsystem eine zentrale, krystallinischen Schiefern aufgelagerte Kalkstein- und Dolomitpartie ist, deren einzelne Teile, dem geologischen Alter nach, wegen der Seltenheit der Versteinerungen nur schwierig zu bestimmen sind: die obersten gehören dem Lias an, die untersten sind mit den Werfener Schichten parallelisierbar. Der Austritt der Quellen spielt sich auf Klüften eines Dolomits mit Kalkspatknollen ab (? Guttensteiner Schichten), der auf weifsgestreiften Mergeln lagert, welche ihrerseits gelegentlich von Gips u. Rauchwacke unterteuft werden, Gesteinen, aus denen die Quellen wesentlich ihre Bestandteile auszulaugen scheinen. Noch tiefer lagern flaserige Quarzitschiefer u. darunter graue u. grüne Phyllite, sowie quarzige Augengneifse. Behufs des Vergleiches der Zus. der Gesteine mit derjenigen der Quellwässer enthält die Arbeit mehrere Analysen der betr. Gesteine:

1. Dolomit, aus welchem die Quellen austreten. — 2. Kalkbrocken aus höher gelegenen Schichten, reich an undeutlichen Versteinerungen, namentlich Gasteropoden. — 3. Rauchwacke ähnlicher Dolomit, von den Quellen vermutlich ausgelaugtes Gestein. — 4. Flaserige Quarzitschiefer; a. in 5%iger Salzs. löslicher Anteil; b. unlöslicher Anteil, aus Quarz, Thon u. Sericitschuppen bestehend. — 5. Gelbe dolomitische Butzen u. Linsen aus Nr. 4, welcher bei der Verwitterung einen an einzelnen Stellen bauwürdigen Brauneisenstein liefern. — 6. Grüner Phyllit; a. in 5%iger Salzsäure löslicher Anteil; b. in konz. Salzsäure l. unter Abscheidung von 6,00% SiO_2, der von Gümbel als *Phyllochlorit* bezeichnete Bestandteil der Phyllite; der dann noch verbleibende Rest besteht aus 5% Epidot, 30% Hornblende, 60% Quarz u. 5% unbestimmbarer Mineralsubstanz.

	$CaCO_3$	$MgCO_3$	Fe_2O_3	Al_2O_3	MnO	SiO_2	CO_2	Unl.	H_2O	Summe
1.	64,51	35,49	—	—	—	—	—	—	—	100
2.	94,60	2,75	0,58	2,00	—	—	—	—	—	99,98 [1]

[1] Einschliefslich 0,05% kohlige Bestandteile u. Spuren von P_2O_5.

	$CaCO_3$	$MgCO_3$	Fe_2O_3	Al_2O_3	MnO	SiO_2	CO_2	Unl.	H_2O	Summe
3.	72,07	25,01	1,00	—	—	—	—	1,12	—	100
4a.	1,34	Spur	1,15	—	—	—	—	—	0,21	2,70
5.	39,9	16,2	5,8	0,1	0,6	0,3	2,4	23,4	11,3	100,7
6a.	3,06	0,40	1,20		—	0,04	—	—	—	4,70.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	H_2O	Summe
4b.	78,75[1]	13,00	1,00	—	—	—	1,93	0,72	3,70	99,10
6b.	—	3,50	—	5,75	6,48	2,00	—	—	3,00	25,48.

[1] Titanhaltig.

Die hohe *Temperatur* der Thermen wird nicht auf ein Aufsteigen der Quellen zurückgeführt, da vielmehr das W. ruhig, nicht sprudelartig austritt u. die Menge mit der Zunahme des Schmelzwassers der Gletscher in der Höhe wächst. Der Vf. ist vielmehr geneigt, das Ansteigen der Geoisothermen unter dem gegen Bormio um 1500 m höheren Gebirgsstock als genügende Ursache der Erwärmung der versinkenden u. auf den Schiefern in der Thaltiefe sich sammelnden Schmelzwässer der Gletscher anzusehen. (SBayr. 1891. 79—120. [7/3.*]. München.) Nies.

L. Duparc und **L. Mrazec**, *Untersuchung der fremden Gesteinseinschlüsse im Protogin des Mont Blanc. Mit einer Tafel.* Gegenstand der chemischen u. mikroskopischen Unters. sind die erratischen Blöcke des Mont Salève bei Genf. In einem aus braunem Glimmer, Oligoklas, Orthoklas und Quarz nebst accessorischem Apatit u. Allanit bestehenden Protogin, für welchen eine eruptive Entstehung angenommen wird, liegen bald kleine, bald bis 75 zu 30 zu 20 cm grofse Einschlüsse, gegen das tragende Gestein durch eine glimmerreiche Kontaktzone abgegrenzt. Unter Zurückweisung der Annahme, dafs es sich um glimmerreiche Konkretionen des Muttergesteins handle, werden die Gesteinsbrocken für Glimmerschiefer oder glimmerreichen Gneifs, durch den erumpierenden Protogin leicht metamorphosiert, erklärt. Die chem. Analyse ergab:

1. Protogin. — 2. Einschlüsse.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O.
1.	72,35	13,44	0,01	2,30	Spur	1,65	0,65	5,18	3,78	0,58
2.	61,27	16,35	3,02	6,00	0,48	3,57	1,69	7,26	1,94	0,45.

Summen: 1. 99,94; 2. 102,03.

In 1. u. 2 Spuren von P_2O_5; in 2. von F. (AGen. **25**. 655—68. Juni. Genf. Min. Lab. d. Univ.) Nies.

G. H. Stone, *Notiz über den Asphalt von Utah und Colorado.* Das am häufigsten Asphalt führende Gestein ist ein Sandstein, der bis zu 15 Gewichtsprozent oder 27 Volumprozent in einer Mächtigkeit bis zu 12 m enthalten kann, während allerdings der Regel nach der gröfstere Reichtum auf Schichten von 1,2 bis 3 m Mächtigkeit zwischen ärmeren Lagen beschränkt ist. Bituminöse Schiefer u. Mergel, selten mächtiger als 1,2 m u. höchstens 10—20% kohlige Substanz enthaltend, wechseln ebenfalls mit ärmeren Schichten und brennen, wenn reich an Bitumen („Ölfelsen" der Arbeiter), mit heller Flamme. Ferner tritt Asphalt auf Spalten, in Hohlräumen u. als Kern von Konkretionen in bituminösen, zum Teil oolithischem Kalksteinen auf und endlich als aus- und überfliefsender Asphalt als Ausscheidung aus dem ihn ursprünglich enthaltenden Gesteine. Alle diese Gesteine sind tertiären Alters, u. eine eingehende Diskussion der verschiedenen Ansichten über die Entstehung des Asphalts und der verwandten Materialien bringt den Vf. zu der Überzeugung, dafs der in den Gesteinen enthaltene Asphalt, d. h. die organische Substanz, aus deren Umwandlung er entstanden ist, mit diesen gleichalterig ist, wobei er Harze tertiärer

Coniferen, wenn auch nicht als einzige, so doch als hauptsächliche Quelle anzunehmen geneigt ist. (Sil. [3.] **42.** 148—59. 1/8. [3/3.] Colorado Springs.) NIES.

G. Rupp, *Eine neue Stahlquelle in Bad Griesbach im Renchthale des badischen Schwarzwaldes.* Die bisher gebrauchten vier Quellen in Bad Griesbach gehören nach BUNSEN zu den nicht alkalischen, eisenhaltigen und CO_2-reichen Quellen mit vorwiegendem Na_2SO_4-Gehalt. Die neue „*Melusinenquelle*" tritt in einer Tiefe von 5,5 m aus dem Granitfelsen, zeigt bei 16° Lufttemperatur 9° und D. 1,0025. Die Zus. ist folgende:

Zweifach kohlensaures Eisenoxydul	55,12	mg i. Liter
Zweifach kohlensaures Manganoxydul	1,09	„ „
Zweifach kohlensaure Magnesia	250,37	„ „
Zweifach kohlensaurer Kalk	946,10	„ „
Zweifach kohlensaures Natron	416,09	„ „
Zweifach kohlensaures Kali	34,82	„ „
Schwefelsaurer Strontian	4,01	„ „
Schwefelsaurer Kalk	246,58	„ „
Chlornatrium	25,87	„ „
Chlorlithium	Spuren	
Dreibasisch phosphorsaurer Kalk	0,20	„ „
Thonerde	3,00	„ „
Kieselsäure	34,60	„ „
Freie Kohlensäure	1930,31	„ „
Organische Substanzen	Spuren	
Sa.	3948,16	mg i. Liter

(ZAng. 1891. 448—49. Karlsruhe. Grofsherzogl. Lebensm.-Prüfungsstat.) HEFELM.

Ed. Willm, *Über saure, Eisen- und Thonerdesulfat enthaltende Wässer der Umgegend von Rennes les Bains (Aude).* Die Wässer sind bis auf eines durch einen Gehalt an *freier Schwefelsäure* ausgezeichnet. Die unter 1 u. 2 mitgeteilten Analysen beziehen sich auf die Quellen: „Madeleine" 1 u. 2, 3 auf „Cercle", 4 u. 5 auf die Communalquellen „d'amont" u. „des demoiselles":

	1	2	3	4	5
Temperatur	13,6°	14,6°	16,6°	13°	13,5°
	g	g	g	g	g
CO_2	0,0367	0,1168	0,0084	0,1663	0,0852
$FeSO_4$	0,1520	0,1140	0,0360	0,1543	0,0141
$Al_2(SO_4)_3$	0,0644	0,0248	0,0154	0,0963	0,0399
$CaSO_4$	0,1390	0,1752	0,0784	0,3040	0,0933
$MgSO_4$	0,0268	0,0309	0,0199	0,0318	0,0105
Na_2SO_4	0,0069	0,0162	0,0129	0,0102	0,0072
H_2SO_4	0,1701	—	0,0117	0,0369	0,0296
NaCl	0,0091	0,0111	0,0076	0,0229	0,0102
SiO_2	0,0409	0,0264	0,0336	0,0754	0,0464
Summe i. Liter ausschliefsl. CO_2	0,6092	0,3986	0,2155	0,7318	0,2519

Eine in der Nähe der Quelle „Madeleine 1" befindliche Ausblühung besteht nach Abzug des Sandes aus Gemischen von $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$ mit $Fe_2(SO_4)_3 + 18H_2O$ in verschiedenen Verhältnissen. Das W. der Salse, eines Baches, der die Bäder von Rennes speist, enthält im Liter 58 g NaCl + KCl, 8,6 g Alkalisulfat, 0,0022 g LiCl u. 0,0242 g NaBr. (Cr. **113.** 87—89. [13/7.*].) BODLÄNDER.

E. Paternò, *Analyse der Thermalquelle von Sclafani.* Das W. dieser Quellen ist schon früher (1847) von CAPPA einer Analyse unterworfen worden. Vf. hat dieselbe nach der BUNSEN'schen Anleitung zur Analyse der Mineralwässer wiederholt u. kommt zu folgenden Resultaten, die von denen CAPPA's mehrfach abweichen: Die Temperatur des W. beträgt 32,9°, das D. gegen W. von 0° ist 1,0074, der Salzrückstand eines Liters nach dem Trocknen bei 110° ist 12,510 g oder nach dem Trocknen bei 180° 11,484 g. Kohlensäure pro Liter 0,3527, freie Kohlensäure 0,1982 g, Gesamtschwefelwasserstoff 0,0185, einfach gelöster Schwefelwasserstoff 0,0171 g pro Liter. Der feste Salzrückstand besteht aus:

Kieselsäure	0,074 600 g	Calciumsulfhydrat	0,002 274 g
Bariumsulfat	Spur	Chlornatrium	9,159 336 g
Strontiumsulfat	0,050 802 g	Chlorkalium	0,028 831 g
Calciumsulfat	0,096 552 g	Chlorlithium	Spur
Strontiumdicarbonat	0,159 000 g	Chlorcalcium	0,768 116 g
Calciumdicarbonat	0,133 275 g	Chlormagnesium	0,932 382 g
Ferrodicarbonat	Spur	Brommagnesium	0,017 021 g
Magnesiadicarbonat	Spur	Jodmagnesium	0,006 772 g
Calciumphosphat	Spur	Organische Substanz	0,000 287 g
Aluminiumphosphat	Spur	Suspendierter Schwefel	nicht best.

(Gz. **21**. 40—51. 1/7. Palermo. Chem. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

K. Natterer, *Chemische Untersuchung im östlichen Mittelmeere.* Vf. hat als Chemiker der Tiefseeexpedition auf der Fregatte Pola 80 Wasserproben analysiert, welche aus verschiedenen Stellen des jonischen Meeres bis zur Küste Nordafrikas stammten. Unsere Quelle zählt hauptsächlich kurz die vom Vf. angewandten analytischen Methoden auf und giebt als Resultate folgendes an. Das Verhältnis der einzelnen Mineralbestandteile des Meerwassers zu einander wurde fast konstant gefunden. Auch die Schwankungen im Gehalte an den einzelnen gelösten Gasen sind nicht grofs. In dem vom Grunde des jonischen Meeres mit dem Lote heraufgeholten, von den festen Teilen abfiltrierten Wasser wurde manchmal so viel leicht oxydable Substanz gefunden, dafs zu ihrer Oxydation der daneben vorhandene freie O nicht ausreicht. Es könnte demnach bei längerem Abschlufs dieses W. von der Luft nach Verbrauch des freien O der gebundene O der Sulfate zur Oxydation verbraucht werden, so dafs Schwefelmetall, bez. Schwefelwasserstoff entstände. Das Ammoniak, welches stellenweise in verhältnismäfsig grofser Menge am Grunde des jonischen Meeres gefunden wurde, u. von welchem neue Mengen bei Oxydation des N-haltigen Teiles der organ. Substanz entstehen würden, dürfte dort und vielleicht auch anderwärts mitwirken bei der Bildung von geologischen Schichten, insofern es im Meerwasser Ndd. hervorruft. (MCh. **12**. 323—25. Juni.) SACHSSE.

John M. Davison, *Analysen von Kamacit, Taenit und Plessit aus dem Meteoreisen von Welland.* Das von HOWELL (**91**. II. 216) beschriebene Meteoreisen ist frei von Troilit u. Schreibersit u. besteht aus einer stark zersetzten Rinde, einem kompakten Kern und dazwischen einer Zone, in der durch oberflächliche Oxydation die Grenzen zwischen Kamacit und Taenit, welche Eisennickellegierungen die WIDMANNSTÄTTEN'schen Figuren verursachen, scharf gekennzeichnet sind, so dafs dieselben sich leicht mechanisch trennen lassen. Der *Kamacit* ist spröde mit muscheligem Bruch u. hat die Farbe des Gufseisens; er ist oberflächlich in magnetisches Eisenoxyd verwandelt. Zuweilen besitzt er Glaskopfstruktur. Der *Taenit* hat silberweifsen Glanz, u. wenn er oberflächlich oxydiert ist, Bronzefarbe; er ist biegsam u. elastisch, vor dem Lötrohre an den Ecken schmelzbar u. schwer oxydierbar. Beide sind magnetisch, und namentlich der Taenit schwach polar. Der Kamacit bildet Tafeln, welche von einander durch den Taenit getrennt werden; dieser schliefst den *Plessit* ein. Der

letztere besteht aus dünnen Lagen zweier Substanzen, die resp. dem *Kamacit* und Taenit ähnlich sind, u. die durch minutiöses Aussuchen getrennt werden konnten.

Die Zusammensetzung der vier Substanzen ist:

	Fe	Ni	Co	C	Summe
Kamacit	93,09	6,69	0,25	0,02	100,05
Kamacitähnlicher Plessit . . .	92,81	6,97	0,19	0,19	100,16
Taenitähnlicher Plessit . . .	72,98	25,87	0,83	0,91	100,59
Taenit	74,78	24,32	0,33	0,50	99,93

Der Plessit ist demnach als ein Gemenge von Kamacit und Taenit in dünnen Schichten aufzufassen. (Sil. [3.] **42**. 64—66. Rochester. REYNOLD's Lab.) BODL.

E. Cohen u. **E. Weinschenk**, *Meteoreisenstudien*. Von den Resultaten dieser durch viele Analysen illustrierten Arbeit seien folgende hervorgehoben: Die schon früher aufgestellte Ansicht, daſs allem hexaëdrischen Eisen die übereinstimmende Zus. $Fe_{14}Ni$ (unter Zurechnung des Co zum Ni) zukomme, hat sich für im Ganzen neun Funde bestätigt. Es ergab sich im:

	Min.	Max.	Mittel	Formel
Fe	92,90	93,82	93,38	93,11
Ni + Co	6,18	7,10	6,62	6,89.

Sie bestehen augenscheinlich nur aus *Kamazit*, mit welchem der sog. *Braunit*, dem man die Formel $Fe_{16}Ni$ gegeben hat, identisch sein dürfte. Eine ähnliche Übereinstimmung der chem. Zus. scheint für die von BREZINA als „*Capeisen*" zusammengefaſsten Eisen (wohin Babbs Mill, s. u.) gehört, nicht zu existieren. Dagegen ergaben sich für die beiden der Arvagruppe zuzuzählenden Eisen (Magura und Wichita County, s. u.) nahe übereinstimmende Resultate, freilich von denen früherer Analytiker abweichend. Von *Kohlenstoffeisen* scheinen zwei Arten, $(FeNiCo)_3C$, *Cohenit*, und $(FeNiCo)_4C$ zu existieren, beide durch verd. Salzsäure isolierbar. Eine schwankende Zus., durch ungleiche Verteilung des Kohlenstoffeisens, Taenits und Phosphornickeleisens verursacht, besitzt das Eisen von Magura. Von *Taenit* giebt es im oktaëdrischen Eisen zwei durch Übergänge mit einander verbundene Arten, eine, zinnweiſs, biegsam und reich an Ni und Co (Toluca, Wichita County. Glorieta Mountain), die andere grau, spröder, ärmer an Ni und Co, reich an Kohlenstoff (Staunton); ganz abweichende Resultate erhielten v. REICHENBACH jun. u. MEUNIER. Bei dem *Phosphornickeleisen* unterscheiden die Vff. drei Arten: gröſsere Krystalle u. kleine Platten, beide, wie es scheint, von gleicher chem. Zus. und deshalb als *Schreibersit* vereint, endlich Nadeln, zweifellos mit G. ROSE's *Rhabdit* identisch. Vielleicht haben alle *Schreibersite* das Verhältnis von Fe + Ni + Co : P konstant, variieren aber hinsichtlich des Gehaltes an den ersten drei Elementen. Hinsichtlich der „*zackigen Stücke*" und des „*Wickelkamazits*" ist vorläufig nur zu vermuten, daſs sie mit dem gewöhnlichen Kamazit identisch sind. Unter dem nicht magnetischen Anteil des unl. Rückstandes erscheint Quarz häufig, seltener rhombische u. monokline Pyroxene, sowie Glassplitter; Cliftonit wurde nur in Toluca, Chromeisen in Toluca u. Magura nachgewiesen. Ferner sind granat- u. cordieritähnliche Körner erkennbar. Diamant ist vielleicht in Magura vorhanden, fehlt aber sicher in Toluca. Im einzelnen kamen folgende Eisen zur Unters.

Toluca. Die Unters. ergab einen Gehalt an 95,05% l. Nickeleisen, 2,45% Taenit, 1,17% Schreibersit und Rhabdit, 0,98% zackige Stücke und 0,35% unmagnetischer Rückstand. An Einzelbestandteilen wurden analysiert: 1. *Taenit*. a. Analyse; b. dieselbe nach Abzug des Phosphornickeleisens auf 100 reduziert. 2. *Phosphornickeleisen*; die Analyse führt zu Fe : Ni + Co : P = 2,3043 : 0,7156 : 1; Fe + Ni + Co : P = 3,0200 : 1. 3. Zackige Stücke.

Babbs Mill, Green County, Tennesee. 4. Mittel aus zwei Analysen.

Hex River Mountains. Capkolonie Südafrika. 5a. Analyse; b. dieselbe nach Abzug des Schreibersits auf 100 reduziert.

Bohumilitz, Prachin, Böhmen. 6. Von O. KÖSTLER ausgeführte Analyse der übrigens nicht sehr reinen Feilspäne; die Prüfung auf P ergab ein negatives Resultat.

Cranbourne, Melbourne, Victoria, Australien wurde wegen ungenügenden Materials nur qualitativ geprüft.

Ivanpah, San Bernardino County, Californien. Das nur in Hobelspänen zur Verfügung stehende Material ergab 98,44% l. Nickeleisen, 1,07% magnetischen Rückstand (unreinen Taenit) und 0,49% unmagnetischen Rückstand. 7. Anal. des Nickeleisens, von O. KÖSTLER ausgeführt.

Staunton, Augusta County, Virginien, besteht aus 73,38% l. Nickeleisen, 15,88% zackige Stücke, 3,19% Taenit, 0,41% Schreibersit und 7,14% Rost. 8. *Taenit* (der Gehalt an Co ist vermutlich zu hoch ausgefallen).

Schwetz a. d. Weichsel, Preufsen. Die gef. Zus. des *Schreibersits* (Nr. 9a) wird mit den von RAMMELSBERG angegebenen Werten (Nr. 10a) verglichen, welche letzteren unerklärbare Abweichungen ergeben. Unter b sind beide Analysen unter Abzug des Chroms als *Daubréelith* (in 10b auch des Kupfers) auf 100 umgerechnet. 11. Zus. der Lsg. der Feilspäne, von O. KÖSTER gefunden.

Chupaderos, Huejuquilla (Jimenez), Chihuahua, Mexico, enhält 96,80% l. Nickeleisen, 1,41% Schreibersit, 0,73% Taenit, 0,61% zackige Stücke (etwas Taenit enthaltend), 0,45% eines Aggregats kleiner Blättchen. 12. Gesamtanalyse.

Hraschina, Agram, Croatien, enthält 98,94% l. Nickeleisen, 0,43% Schreibersit u. 0,73% in Kupferchloridammonium l. Teil des Rückstandes. 13. Die Analyse des Schreibersits liefert Fe : Ni + Co : P = 1,0283 : 0,4625 : 0,4945; Fe + Ni + Co : P = 3,015 : 1.

Magura, Szlanicza, Arva, Ungarn unterlag in zwei Varietäten, einer an Cohenit reichen und einer daran ärmeren der Unters.; erstere ergab 92,67% l. Nickeleisen. 4% Cohenit, 0,13% zackige Stücke und Taenit, 0,09% Schreibersit, 2,93% eines Gemenges von Taenit und Cohenit, 0,18% unmagnetischer, aus Kohle etc. bestehender Rückstand. 14a. Analyse des gel. *Nickeleisens*; 14b. dieselbe auf 100 umgerechnet, da der Verlust auf Oxydationserscheinungen zurückgeführt wird. 15. *Schreibersit* mit Fe : Ni + Co : P = 0,9118 : 0,5911 : 0,4273 u. Fe + Ni + Co : P = 3,517 : 1. — Die an Cohenit ärmere Varietät lieferte 73,72% l. Nickeleisen, 11,13% eckige Stücke, 10,55% zackige Stücke, 0,12% Taenit, 1,45% Schreibersit, 2,88% Cohenit, 0,15% Kohle u. Rost. 16a u. b. Analyse der eckigen Stücke, wonach dieselben mit Kamazit identisch sind.

Wichita County, Rio Brazos, Texas, aus 85,41% l. Nickeleisen (Anal. 17a u. b), 1,47% Taenit (Anal. 19a u. b), 6,07% Schreibersit, 6,04% dem Cohenit ähnliche Krystalle und 1,01% zackige Stücke. Das Kohlenstoffeisen (Anal. 18) weicht vom Cohenit ab (s. o.) und hat die Zus. des Spiegeleisens, von ihm freilich durch seinen mehr metalloidischen Charakter weit verschieden.

Glorieta Mountain, Canoncito, Santa Fe, Neumexico. Von drei untersuchten Stücken wurden I. u. II. mit HCl + 10 aq., III. mit HCl + 20 aq. behandelt:

	I.	II.	III.
Lösliches Nickeleisen . . .	92,38	91,16	83,30
Taenit	4,94	6,40	4,35
Schreibersit	2,68	2,44	7,87
Wickelkamazit	—	—	4,22
Rost	—	—	0,18
Kohlige Substanz	—	—	0,08.

Von den Einzelanalysen beziehen sich 20a. u. b. auf *Taenit* (b nach Abzug des P als Schreibersit, Fe_2NiP), 21. auf Schreibersit mit Fe : Ni + Co : P = 2,2664 : 0,7116 : 1 u. Fe + Ni + Co : P = 2,9780 : 1, 22a. auf sog. Wickelkamazit, welcher 1,7—2,3 mm dicke Platten mit wulstiger Oberfläche bildet (s. o.), 22b. dieselbe nach Abzug des Schreibersits.

Joe Wright Mountain, Batesville, Independence County, Arkansas, lieferte bei der Gesamtanalyse die Werte unter 23, während durch Lösung in HCl + 10 aq. folgende Gemengteile erhalten wurden: 95,84% l. Nickeleisen, 1,74% Taenit, 0,12% zackige Stücke, 2,12% Schreibersit, 0,18% Rost u. kohlige Substanz.

Kokstad, Sta Rosa, Lenarto u. Seeläsgen waren nur in stark verrosteten Stücken oder in unbedeutenden Mengen als Feilspäne vorhanden, so daſs sich weitere Untersuchungen nicht anknüpfen lieſsen.

	Fe	Ni	Co	Cu	Cr	P	C	Rückst.	Summe
1a.	63,04 [1]	33,17	0,38	0,14	—	0,11	—	3,28 [2]	100,12
1b.	65,17	34,29	0,40	0,14	—	—	—	—	100
2.	63,97	19,15	1,68	Spur	—	15,38	—	—	100,18
3.	93,28	6,48 [3] (Ni + Co)		—	—	Spur	0,24	—	100
4.	86,30	12,58	1,66	Spur	—	Spur	—	—	100,65
5a.	93,33	5,58	0,84	—	—	—	—	0,94 [4]	100,69
5b.	93,57	6,43 (Ni + Co)		—	—	—	—	—	100
6.	90,77	7,72	1,22	—	—	—	—	—	99,71
7.	91,12	6,92	1,73	—	—	Spur	—	—	99,77
8.	73,85	23,88	2,12	—	—	Spur	1,18	—	101,03
9a.	61,71	17,43	1,70	Spur	0,17	17,77	—	—	98,78
9b.	62,55	17,69	1,72	Spur	—	18,04	—	—	100
10a.	22,59	34,77 (Ni + Co)		4,74	3,90	34,13	—	—	100,13
10b.	22,94	38,89 (Ni + Co)		—	—	38,17	—	—	100
11.	91,79	8,21 (Ni + Co)		—	—	—	—	—	100
12.	90,23	8,76	1,21	—	—	Spur	—	Spur	100,20
13.	57,46	25,78	1,32	—	—	15,31	—	—	99,87
14a.	90,29	7,62	0,90	—	—	Spur	—	—	98,81
14b.	91,38	7,71	0,91	—	—	—	—	—	100
15.	50,95	34,05	0,59	—	—	13,23	—	—	98,82
16a.	93,25	6,40	0,88	—	—	0,12	—	—	100,65
16b.	92,94	6,18	0,88	—	—	—	—	—	100
17a.	91,39	7,91	0,40	Spur	—	—	—	—	99,70
17b.	91,67	7,93	0,40	Spur	—	—	—	—	100
18.	82,42	9,96	2,20	—	—	Spur	5,08	—	99,66
19a.	60,73	30,46	1,46	Spur	—	0,16	—	5,73 [5]	98,54
19b.	65,54	32,87	1,59	Spur	—	—	—	—	100
20a.	63,22	35,56	1,39	Spur	—	0,56	Spur	—	100,73
20b.	63,04	35,53	1,43	Spur	—	—	Spur	—	100
21.	63,36	19,63	1,23	—	—	15,49	—	—	99,71
22a.	93,77	6,66	0,84	Spur	—	0,02	Spur	—	101,29
22b.	92,62	6,55	0,82	—	—	—	—	—	100
23.	91,67	7,53	0,99	—	—	Spur	—	Spur	100,19.

[1] Eine zweite Bestimmung ergab 63,38%. — [2] Phosphornickeleisen; eine zweite Bestimmung ergab 3,19%. — [3] Aus der Differenz bestimmt. — [4] Schreibersit. — [5] Schreibersit.

(Sep. aus Ann. Wien. Hofmuseum. **6**. 131—65. 22/8. Greifswald.) Nies.

Technische Chemie.

Justus Mullerus, *Die Bereitung und Verwendung des Argentins im Zeugdruck.* Die Darst. geschieht in der Hauptsache nach zwei Methoden: 1. Man giebt in einen steinernen 12 l-Topf 8—10 l $ZnCl_2$-Lsg. von 10—12 Bé., in welcher 50—70 g Zinnsalz gel. werden, u. stellt in die Lsg. vertikale Zn-Folien. Der sich ausscheidende Sn-Schwamm, das Argentin, wird mit W. völlig ausgewaschen, getrocknet u. durch ein Seidensieb geschlagen; es bildet ein lockeres, staubartiges, graugelbes Pulver, das wenig Flittern zeigt. — 2. In 20 l k. W. löst man einerseits 5 kg Zinnsalz u. giebt 500 g HCl von 21° Bé. hinzu, andererseits mischt man $7^1/_2$ kg W. mit $22^1/_2$ kg NH_3 von 20°. Nach u. nach läfst man die erste Lsg. in die zweite Lsg. einlaufen, wobei die Fl. kalt bleiben muſs. Man filtriert den Nd. ab, trocknet denselben unvollständig auf dem Filter u. vermengt ihn mit 20 l W. u. 3750 g H_2SO_4 von 66° Bé. In die Lsg. stellt man Zn-Folien, eine auf einmal, bis zur völligen Sättigung der Lsg., wozu man 1500 g braucht. Jegliche Erwärmung der Fl. ist zu vermeiden u. die Rk. von Zeit zu Zeit durch Herausnehmen der Zn-Folie zu unterbrechen; von dem Sn-Nd. gieſst man von Zeit zu Zeit ab, bedeckt denselben mit W. u. behandelt die abgegossene Fl. für sich mit Zn. Man wäscht die vereinigten Ndd. mit W. mehrmals aus, wodurch dieselben eine groſse Feinheit erlangen, u. trocknet bei gelinder Wärme. Ausbeute 2500 g Argentin. — Die Verwendung des Argentins beschränkt sich zumeist auf Dekorationsstoffe. Man filtriert es mittels Caseïn u. erteilt demselben den metallischen Glanz, indem man das Gewebe mehrmals durch warme Friktionskalander passiert. — Druckfarbe: 450 g Argentin, 400 g W., 300 g NH_3 von 20°, 150 g Caseïn werden einige Stunden lang gemahlen, bis die M. geschmeidig ist. (ChZ. **15.** 1125.) Hefelmann.

Revol, *Verfälschung von Glycerin.* Eine Probe zeigte einen Gehalt an 56% $MgCl_2$ + 6aq., eine zweite war durch eine konz. $MgSO_4$-Lsg. u. Glykose verfälscht. Lajoux berichtete schon früher über eine ähnliche Fälschung (**89.** II. 155). (RFa. **4.** 214.) Hefelmann.

Verwendung *des Schiefers von Dorsetshire.* Der bituminöse Schiefer von Dorsetshire, welcher zahlreiche Tier- u. Pflanzenreste enthält, giebt bei der Destillation ein Öl, welches, mit anderen Stoffen gemischt, als guter Dünger Verwendung findet, u. dabei die Eigenschaft besitzt, alle Insekten zu vernichten. (Chemist and Druggist; JSI. **10.** 630.) Bodländer.

E. Hermite, *Elektrochemisches Bleichverfahren für Wachs.* Zum Bleichen von Bienenwachs, Pflanzenwachs u. Carnaubawachs wendet man eine Lsg. von 50 kg Na_2CO_3 u. 5 kg $MgCl_2$ in 1000 l W. an. Man setzt dieses Bad so lange der Einw. des galvanischen Stromes aus, bis dasselbe pro Liter 1—2 g bleichendes Hypochlorit enthält. Das Wachs wird dann geschmolzen mit dieser Lsg. durch geeignete Apparate in Verb. gebracht. Das Verfahren ist unter Umständen zu wiederholen. Die bleichende Wirkung soll wesentlich durch O in statu nascendi hervorgebracht werden u. sich auch auf Wachssorten erstrecken, welche bisher nicht völlig gebleicht werden konnten. (Ann. ind. 1891. 5/4.; BIGw. **23.** 333.) Hefelmann.

Bender, *Über den Einfluſs des Abkühlens von Ölen auf ihren Flüssigkeitsgrad.* Zur Entscheidung dieser Frage bestimmte Vf. den Flüssigkeitsgrad bei 20°, nach mehrtägigem Stehen im Freien, bei starker Kälte (bis zu —20°) und dann: 1. nach eintägigem Stehen im Zimmer u. vorsichtigem Anwärmen auf 20°; 2. bei einer neuen Probe nach dem Erhitzen auf 50° u. dem langsamen Erkalten auf 20°; 3. bei einer neuen Probe nach dem Erhitzen auf 100° und nach langsamem Erkalten auf 20°. Endlich wurden die genannten Verss. mit den entspr. Proben wiederholt, nachdem

diese nochmals im Freien einer starken Kälte bis —20° ausgesetzt und darauf, wie oben erwähnt, behandelt wurden. Es ergab sich, mit Ausnahme einer Probe, daſs die Flüssigkeitsgrade nach dem Abkühlen gröſser werden, u. zwar ist diese Zunahme bei schwerflüssigen Ölen gröſser als bei leichtflüssigen. Nach nochmaligem Abkühlen der Öle steigt die Zunahme des Flüssigkeitsgrades im allgemeinen. Nach starkem Abkühlen wird demnach die Konsistenz der Öle bei Zimmertemperatur verändert. Gleichmäſsiges Erwärmen der Öle auf höhere Wärmegrade vor Ausführung der Verss. scheint ein Mittel zu sein, um den Einfluſs starker Abkühlung der Öle möglichst zu verringern. (MTBerl. **9.** 100—105.) HEFELMANN.

Patente.

Kern u. **Sandoz**, Basel. *Darstellung wasserlöslicher blauer Farbstoffe aus Gallocyanin.* Statt der im Hauptpatent angeführten Verb. von Anilin mit Gallocyanin werden die Verbb. von p-Toluidin, o-Toluidin oder m-Xylidin mit Gallocyanin durch Behandeln mit Schwefelsäure nach dem im Hauptpatent geschützten Verfahren in wasserlösliche Prodd. übergeführt. (Pbl. **12.** 562. DRP. 57 453. 5/1. 90. — Zus.-Pat. zu 55 942.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. *Darstellung von Diazofarbstoffen aus p-Diamidophenylenketoxim.* Farbstoffe von blauer und gelbbrauner Nuance werden erhalten durch Kombination von tetrazotiertem Diamidodiphenylenketoxim mit: 2 Mol. α-Naphtoldisulfosäure ε, bezw. mit 2 Mol. 1-8-Benzoylamidonaphtolsäure. Ferner sind gemischte Azofarbstoffe dargestellt worden durch Kombination der tetrazotierten Base mit: 1 Mol. α-Naphtoldisulfosäure ε + 1 Mol. α-Naphtol, sowie mit 1 Mol. Salicylsäure + 1 Mol. Chrysoidinsulfosäure.

Die Farbstoffe sind durch reine Nuancen und Echtheit ausgezeichnet. (Pbl. **12.** 561. DRP. 57 394. 31/10. 90. — Zus.-Pat. zu 52 596. — **90.** II. 936.)

K. Oehler, Offenbach a. M. *Darstellung eines braunen Disazofarbstoffes aus p-Amidoacetanilid und m-Phenylendiamin.* Durch Einw. von 2 Mol. diazotiertem p-Amidoacetanilid auf 1 Mol. m-Phenylendiamin entsteht zunächst ein wl. Prod., welches durch darauf folgende Behandlung mit konz. Salzsäure in einen ll. braunen Farbstoff übergeführt wird. Derselbe ist verschieden von dem Prod., welches durch Kombination von 1 Mol. diazotiertem p-Phenylendiamin mit 1 Mol. Phenylendiamin entsteht.

Der braune Farbstoff eignet sich vornehmlich zum Färben von Jute und Leder mit oder ohne Beize. (Pbl. **12.** 561. DRP. 57 429. 30/11. 90.)

Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Berlin. *Darstellung blauer Farbstoffe, welche Baumwolle direkt färben.* Die Tetrazoverbindung des Dianisidins wird zunächst mit 1 Mol. α-Naphtylamin kombiniert u. das entstandene Zwischenprodukt darauf nach nochmaliger Diazotierung mit 2 Mol. der α-Naphtoldisulfosäure ε des Patents Nr. 45 776 oder 2 Mol. der α-Naphtoldisulfosäure δ des Patents Nr. 40 571 vereinigt. Man erhält wertvolle grünblaue Farbstoffe. (Pbl. **12.** 562. DRP. 57 444. 20/4. 90.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer u. **Co.**, Elberfeld. *Darstellung grüner bis blauer Azofarbstoffe der Triphenylmethanreihe.* Wie man durch Kombination von diazotierten m- und p-amidotetrasubstituierten Diamidotriphenylmethanderivaten mit Farbstoffkomponenten Azokörper erhält, welche bei darauf folgender Oxydation Farbstoffe liefern, so können in gleicher Weise aus den substituierten Triamidotriphenylmethanderivaten gelbgrüne bis blaue Farbstoffe dargestellt werden.

Zur Diazotierung werden verwendet: m- und p-Amidotetramethyl-Diamidotriphenylmethan, m-Amidodimethyldiäthyl-Diamidotriphenylmethan, m-Amidotetraäthyl-Diamidotriphenylmethan, m-Amidodiäthyldibenzyl-Diamidotriphenylmethan.

Als Komponenten dienen: Salicylsäure, m-Kresolcarbonsäure, α- u. β-Naphtolcarbonsäure, (α-, β)-Dioxynaphtalin u. 1-8-Dioxynaphtalin.

Da diese Farbstoffe Oxy- und Carboxylgruppen in Orthostellung zu einander enthalten, so besitzen sie beizenfärbende Eigenschaften. (Pbl. **12**. 562. DRP. 57452. 16/11. 89.)

L. Durand, Huguenin u. Co., Hüningen, Elsafs. *Darstellung violetter und blauer Farbstoffe aus Gallocyanin.* Zur Erzeugung von rein blauen, wasserlöslichen Farbstoffen wird Gallocyanin mit den wss. Lsgg. primärer u. sekundärer Amine der Fettreihe bei Wasserbadtemperatur zusammengebracht. Die Farbstoffe dienen für chromgebeizte Wölle u. Baumwolle. Als Amine gelangen zur Verwendung: Monomethyl-, Monoäthyl-, Dimethyl- und Diäthylamin. (Pbl. **12**. 562. DRP. 57459. 11/9. 90.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh. *Darstellung von Azofarbstoffen aus Naphtolsulfamidsulfosäure.* Die in dem Patent Nr. 53934 (**91**. I. 518) beschriebene ζ-Naphtolsulfamidsulfosäure liefert Azofarbstoffe, welche verschieden sind von den bei Anwendung der ζ-Naphtoldisulfosäure erhaltenen, indem sie erheblich rötere, resp. blauere Töne besitzen. Dieselben Farbstoffe entstehen, wenn man statt der fertigen ζ-Naphtolsulfamidsulfosäure eine ammoniakalische Lsg. der ζ-Disulfosäure anwendet. (Pbl. **12**. 590. DRP. 57484. 13/3. 89.)

Gustav Bischof, Bloomsbury. *Herstellung von Bleiweifs.* Aus einem Gemenge verschiedener Oxydationsstufen des Bleies, wie solche z. B. als Glätte gewöhnlich im Handel vorkommen, wird ein reines weifses, amorphes Bleiweifs in der Weise erhalten, dafs diese Oxyde zunächst in einem wasserstoffreichen Gase, wie Wassergas, bei 250—300° C. zu Suboxyd reduziert, alsdann gekühlt u. durch Löschen mit W. unter gleichzeitigem Aussetzen der Luft in das Hydrat eines höheren Oxydes, wahrscheinlich $Pb(OH)_2$, umgewandelt werden, worauf das so erhaltene Hydrat mit W., Zucker u. Essigsäure oder einem essigsauren Salze, wie Bleizucker, der Wirkung von Kohlensäure ausgesetzt wird. (Pbl. **12**. 538. DRP. 56517. 29/7. 90.)

Litteratur.

Ein literarisches Ereignis von Bedeutung ist der demnächstige Beginn des Erscheinens einer 14. Auflage von *Brockhaus' Konversationslexikon.*

Ein ganzes Jahrhundert erfüllt sich im Laufe der Ausgabe der 14. Auflage seit Erscheinen des ersten Bandes der 1. Auflage des Unternehmens, dessen Ruf durch die ganze Welt verbreitet ist. Die Verlagshandlung F. A. Brockhaus in Leipzig hat sich bestrebt, die Jubiläumsausgabe des grofsartigen Werkes in jeder Beziehung auf der Höhe der Zeit zu erhalten. Wie aus dem Prospekt zu ersehen ist, wird die 14. Auflage in ihrer Art einzig dastehen und hat die Verlagshandlung keine Kosten gescheut, um textlich wie illustrativ das Vorzüglichste zu bieten. 100000 Artikel sollen die 16 Bände des Werkes enthalten, so dafs nichts dauernd Wissenswertes auf dem Erdenrund dem Besitzer von Brockhaus' Konversationslexikon unbekannt bleiben mag. 9000 Abbildungen werden diese Artikel auf 900 Tafeln und im Text illustrieren; darunter befinden sich 120 Chromotafeln in aufsergewöhnlich schöner Ausführung, wenn wir nach uns vorliegenden Proben urteilen können, sowie 300 Karten und Pläne, von welchen uns ebenfalls vorzügliche Beispiele zugänglich gemacht worden sind.

Auf die Ausgabe der 14. Auflage des Lexikons, dessen 1. Heft Mitte Oktober erscheinen soll, wollen wir hierdurch alle unsere Leser aufmerksam machen. Wir hoffen noch öfter in der Lage zu sein, auf Brockhaus' Konversationslexikon eingehend hinzuweisen.

Schlufs der Redaktion: den 1. Sept. 1891.

Chemisches Central-Blatt.

1891 Band II. No. 13. 23. September.

Organische Chemie.

Coquillion und **Henrivaux**, *Über die Zersetzung von Kohlenwasserstoffen mit Wasserdampf.* Die Arbeit behandelt die Umwandlung des CH_4 durch H_2O-Dampf bei verschiedenen Glühtemperaturen. Bei Ggw. von glühendem Pt- oder Pd-Draht wird das Gemisch zers. nach der Gleichung:

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2,$$

man erhält also aus 1 Vol. CH_4 4 Vol. Gasgemisch. Die Rk. verläuft nur in diesem Sinne, wenn der Pt-Draht im unteren Teile des Eudiometers eingeführt wird, so daſs das gebildete leichtere Gasgemisch nach oben steigt und CH_4 allmählich mit Pt in Kontakt gelangt. In einem rotglühenden Porzellanrohre zers., wurden folgende Gasgemische aus CH_4 und H_2O erhalten: 2,45—2,50% CO_2, 13,68—16,50% CO, 17,84 bis 14,60% CH_4, 66,03—66,40% H. Passierte das Gemisch drei mit einander verbundene, übereinanderliegende rotglühende Rohre, so war die Zus. der Gase: 1,00% CO_2, 19,86% CO, 8,24% CH_4, 70,90% H. Bei diesem Vers. wurden 75,20% des CH_4, bei den vorigen ca. 50% des CH_4 zersetzt. Die CO_2-Bildung nimmt mit der Temperatur ab. — Auf Weiſsglut erhitzt, hatten die Gase die Zus: 12,01% CO_2, 7,35% CO u. 50,64% H. Methan läſst sich also bei Weiſsglut vollständig zersetzen; die CO-Bildung geht dabei erheblich zurück, während die CO_2-Bildung bedeutend steigt. — Unter gewissen Bedingungen, welche nur von der Temperatur abhängig sind, läſst sich also alles CH_4 in CO u. H überführen, und es ergiebt sich weiterhin, daſs, wenn man alle CO_2 als Nebenprod. verschwinden machen will, man CH_4 einer der Kirschrotglut nahe liegenden Temperatur längere Zeit aussetzen muſs. (JGaz. 1890. 355; Gas. **34**. 458—60.) HEFELMANN.

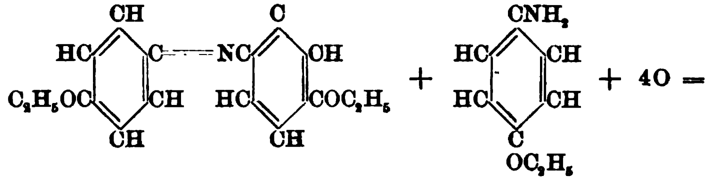
Berthelot, *Kondensation von Acetylen durch das Effluvium.* (An. [6.] **24**. 135 bis 137. — C. **90**. II. 782.) ARENDT.

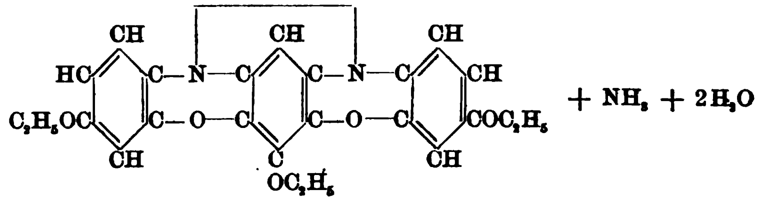
Genvresse, *Über gechlorte Derivate des Acetessigesters.* (An. [6.] **24**. 46—126. — C. **88**. 1527.) ARENDT.

F. Garros, *Beitrag zur Kenntnis einiger Gummiarten und Pektinsubstanzen.* Kirschgummi l. sich in schwach mit H_2SO_4 oder HCl angesäuertem W. klar auf; die Lsg. entfärbt sich nach u. nach u. ist nach einigen Tagen farblos. Gelindes Erwärmen befördert den Vorgang der Entfärbung, besonders eignet sich eine Temperatur von 40—45° C. dazu. Die Lsg. ist sehr viscös u. läſst sich ebenso, wie diejenige des Gummi arabic. u. Senegal verwenden. Der frisch abgeschiedene Kirschgummi ist an u. für sich farblos; es scheint, als ob dieser Gummi durch die Einw. von Luft, Licht u. der Sonnenwärme eine Polymerisation erleidet, infolge welcher er in W. unl. wird. Die Wärme allein bringt das Unlöslichwerden nicht hervor. Gummi arabic. u. Kirschgummi sind nicht identisch, wie dies von manchen behauptet worden ist; so giebt basisches Bleiacetat einen reichlichen Nd. mit ersterem, aber nicht mit letzterem. Ersterer ist linksdrehend, letzterer inaktiv. Endlich liefert eine konz. Lsg. des Gummi arab., in konz. H_2SO_4 gebracht, eine unl. gelatinöse M. (FREMY), während Kirschgummi zuckerartige Substanzen liefert. Da diese weiter bei der Oxydation in Schleimsäure übergehen, so nähern sie sich der Galaktose. Durch trockene Dest. erhält man aus Kirschgummi Aceton. Letzterer zeigt einige Ähnlichkeit mit den

Pektinstoffen, nur dafs er sich gegen Ferrisulfatlsg. u. Soda anders verhält als diese. (JPCh. [5.] **24.** 97—100. 1/8.) PROSKAUER.

Willy Kinzel, *Über einige Oxydationsprodukte des p-Phenetidins (p-Amidophenetols oder p-Amidophenoläthyläthers).* Phenacetin liefert bekanntlich nach Abspaltung der Acetylgruppe unter Einw. von Oxydationsmitteln einen roten Farbstoff, sowie andere Oxydationsprodd., welche Vf. zu isolieren versucht hat. — 1. Der *rote Farbstoff* liefert mit konz. H_2SO_4 eine höchst charakteristische u. beständige indigoblaue Färbung. Als Oxydationsmittel des p-Amidophenetols kamen zur Anwendung $KMnO_4$, Luft, $K_2Cr_2O_7$ u. H_2O_2. Letzteres erwies sich als geeignetstes Oxydationsmittel, und zwar in stark schwefelsaurer Lsg. 41,1 g p-Amidophenetol wurden mit 83 g konz. H_2SO_4 u. 500 g W. heifs gel. und mit 680 g 3%ig. H_2O_2-Lsg. auf 100° erhitzt. Die bis auf 450 g eingedampfte Fl. wurde kalt mit NaOH fast neutralisiert, worauf sich der Farbstoff abschied. Leichtes, lockeres, hellzimmtbraunes Pulver; sublimiert bildet es wollig verfilzte zimmtbraune Nadeln. Die Analyse ergab die Zus. $C_{25}H_{25}.N_2O_4$, Vf. nahm aber zunächst die Formel $C_{24}H_{24}N_2O_5$ an, da die ZEISEL'sche Methode die Ggw. von drei Äthoxylgruppen ergab. Präparate, wie oben, jedoch ohne Neutralisieren mit NaOH, dargestellt, lieferten der Zus. $C_{24}H_{22}N_2O_5 = C_{18}H_7(OC_2H_5)_3N_2O_2$ entsprechende Zahlen. Der Farbstoff bildet mit konz. Mineralsäuren violette oder blaue Salze, aus denen viel W. die schwache Farbbase fällt. 1 mg färbt 1000 ccm konz. H_2SO_4 noch deutlich himmelblau. Die Base ist ll. in Essigsäure u. Pyridin, swl. in A., etwas leichter in Xylol, Bzl., Anilin u. Chlf. Säurechloride- u. Anhydride sind ohne Einw. — *Acetylverbindung*, vermutlich Pentaacetylverb. oder Gemisch aus dieser u. Triacetylverbindung. — *Chloroplatinat*, bräunliche Blättchen. — *Leukobase*, $C_{24}H_{24}N_2O_5$, aus dem Farbstoff durch Reduktion mit Phenylhydrazin in Xylollösung, mikr. weifse Nadeln, leicht zers. — *Chlorhydrat* des Farbstoffes: schwärzlicher, schwach grünlich schimmernder, krystallinischer Körper. — 2. *Weitere Oxydationsprodukte des p-Amidophenetols. p-Azophenetol* wurde durch Oxydation mittels $KMnO_4$ erhalten. Vermutlich ist dasselbe derjenige Körper, welcher die ersten Phenacetinsorten des Handels rosa bis graurötlich färbte. Aus den Mutterlaugen wurden hellbräunliche, glänzende Blättchen, F. 178°, gewonnen, welche vielleicht *p-Oxyazophenetol* sind. Dasselbe ist nicht identisch mit dem vom Vf. durch Reduktion von p-Nitrophenetol mittels Na-Amalgam erhaltenen *p-Azooxyphenetol*, hellgelbe Nadeln, F. 136,6°, welche mit Chloralhydrat eine intensiv rote Färbung liefern. Mit alkohol. $(N_4H)SH$ reduziert, giebt letztere Verb. *p-Hydrazophenetol*, weifse Nadeln, F. 118—119°. — Endlich wurden unter den Oxydationsprodd. noch Chinon, Essigsäure, CO_2, harzartige Prodd. u. Oxalsäure gefunden. — *Konstitution* des Farbstoffes. Wahrscheinlich ist derselbe *Trioxyäthyltriphendioxyazin* u. entsteht zufolge der Gleichung:





und die Bildung des Farbstoffes ist an eine gleichzeitige Oxydation durch Luft-O geknüpft. Verss. über die Konstitution des Farbstoffes werden fortgesetzt. Vf. vermutet, daſs der von E. Fabini (91. II. 356. 401. 448. 619) isolierte Farbstoff der Carbolsäure ebenfalls zu den Azinen gehöre. (Ar. **229.** 329—55. [28/5.] Berlin. Lab. d. Fabrik von J. D. Riedel.) Hefelmann.

Ulrich Eckart, *Chemische Untersuchung des deutschen und türkischen Rosenöles.* Zur Unters. gelangten deutsches Rosenöl von Schimmel & Co., sowie reinstes türkisches, von Stearopten befreites Rosenöl Kazanlik. Deutsches Rosenöl wurde in den letzten Jahren durch Schimmel & Co., Leipzig, auf einer Fläche von 180 preuſs. Morgen aus Kulturen von Centifolia major gewonnen, u. zwar aus 23000 kg frischer Rosen 4,5 kg Rosenöl. — Das deutsche Rohöl von 1890 ist bei gewöhnlicher Temperatur von Butterkonsistenz, zeigt infolge Chlorophyllgehaltes grünliche Farbe u. F. 27°. Der Geruch ist stark, aber sehr mild, etwas minzartig, aber viel feiner als der des türkischen Öles. Es ist N-frei, neutral, ll. in Ä. u. Chlf., swl. in A. u. Eisessig. Türkisches Rosenöl zeigt, je nach dem Stearoptengehalt, F. 17—22° u. D. 0,87—0,89. Die Ausscheidung des Stearoptens gelingt, wenn man entweder das Rosenöl auf 120° im Ölbade erwärmt, das bei 79—100° übergehende Destillat absondert u. im Vakuum weiter destilliert, oder wenn man das Rohöl nach Schimmel & Co. in der fünffachen Menge 75%ig. A. bei 70—80° löst, unter Umschütteln auf 0° abkühlt und das Stearopten abfiltriert. Die Hauptmasse, das Eläopten, ist der Träger des Geruches. Der bis 100° übergehende Vorlauf des Rohöles enthält A., wie schon Schimmel & Co. nachwiesen. — 1. *Stearoptenfreies deutsches Rosenöl.* Farbe grün, Geruch minzartig, mild und sehr angenehm. $D_{11,50}$. 0,891; linksdrehend, ll. in A., PAe., Bzl., CS_2, Chlf., A. u. Eg. — 2. *Türkisches stearoptenfreies Öl.* Farbe gelb, Geruch minzartig, etwas schärfer, D_{15}. 0,8804—0,8813. $[\alpha]_D = -2{,}7°$ ($\lambda = 1$), $= -5{,}4$ ($\lambda = 2$). Beide Öle sind frei von Terpen, N u. S, indifferent; frei von Säuren, Phenolen, Aldehyden und aromatischen Ketonen. Zus.: 72,41—74,05—73,74—73,69—73,32% C; 11,38—11,63—11,75—11,66—11,68% H; 16,20—14,32—14,44—14,65—14,99% O. Das Eläopten ist bei 12 mm von 110—120° vollständig flüchtig, hat bei beiden Ölen die Zus. $C_{10}H_{18}O$ und ist nicht identisch mit der von W. Markownikoff (91. I. 87) aus bulgarischem Öle dargestellten Verbindung $C_{10}H_{20}O$. — Physikalische Eigenschaften:

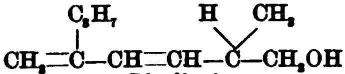
	D.	bei t^0	K.	Brech.-Exp.	Molek.-Refrakt.	Dispers.	Drehungsvermögen
Deutsches	0,8837	15°	216°	1,4775	49,28	12,5	—2,8
Eläopten		18°		1,4719			
Türkisches	II. Frakt.						
Eläopten	0,8789	18°	216°	1,4718	48,97	12,0	—2,7
	III. Frakt.			1,4718	48,98	11,7	—2,7
	0,8782	18°	217°	1,4725		11,1	
	IV. Frakt.						

Die Werte für die Molekularrefraktion ergeben die Ggw. von zwei Äthylenbindungen, ebenso das Br-Additionsvermögen (3,9 Mol.). DD. (nach V. Meyer) 71,217; Molekulargewicht 142,43 (ber. 154). Die Verb. $C_{10}H_{18}O$ nennt Verf. *Rhodinol.* — 3. *Verbindungen aus Rhodinol. Na-Verbindung,* $C_{10}H_{17}ONa$, braun, amorph. — *Rhodinolchlorid,* $C_{10}H_{17}Cl$, Fl., leicht zers. — *Rhodinoljodid,* $C_{10}H_{17}J$, braune, terpenartige, leicht zers. Fl. — Rhodinol enthält eine HO-Gruppe, die durch Cl und J ersetzbar ist. Mit alkoh. KOH erwärmt, wird aus der Cl-Verb. der Alkohol, Rhodinol, regeneriert, während aus Geraniolchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, Geranioläther, $C_{20}H_{34}O$, entsteht (Jacobsen, A. **152.** 238). — Die CN-Verb. und eine C-reichere Säure wurden nicht

scharf isoliert. — *Rhodinoläther*, $C_{20}H_{34}O$, durch Einw. von Carbanil auf Rhodinol neben Carbanilid erhalten. Farblose Fl., $K_{17\,mm}$ 90—140°. — *Benzoësäureester*, $C_6H_5CO_2(C_{10}H_{17})$, nach LIEBERMANN's Verfahren dargestellt, schwach gelbe Fl. — *Essigsäureester*, $CH_3CO_2(C_{10}H_{17})$, Fl. — *Merkaptan*, nicht analysiert. — *Rhodinal*, $C_{10}H_{18}O$, entsteht durch Oxydation von Rhodinol mit $K_2Cr_2O_7$ u. sehr verd. H_2SO_4 (nach SEMMLER), farbloser, flüssiger Aldehyd von angenehmem Citronengeruch. $D._{15/15}$ 0,8984, Dispers. 6, $[\alpha]_D = 1{,}482$. Neben Rhodinal entsteht stets in geringer Menge *Rhodinalsäure*, $C_{10}H_{18}O_2$, farblose Fl., etwas l. in W. Ag-Salz, weißer, voluminöser Nd., unl. in k. W., etwas l. in h. W. — 4. Durch tiefer greifende Oxydation des Rhodinols mit $KMnO_4$ nach SEMMLER wurden erhalten: Spuren einer höheren Fettsäure, Essigsäure u. Oxalsäure; durch Oxydation mit alkal. $KMnO_4$ Buttersäure, Essigsäure, Ameisensäure, Valeriansäure, Oxalsäure, CO_2 u. ein *fünfwertiger Alkohol*, $C_6H_{14}O_5$, durch Oxydation mit H_2O_2 die dem Alkohol $C_6H_{14}O_5$ entspr. *Säure* $C_6H_{12}O_6$, und durch Oxydation mit HNO_3 Essigsäure und Ameisensäure. — 5. *Reduktion des Rhodinols*. Bei Einw. stark W. entziehender Mittel auf Rhodinol, z. B. von $KHSO_4$, $ZnCl_2$, P_2O_5, findet Ringbildung statt, und es entsteht ein Terpen der Limonengruppe, Dipenten, das sich, je nach den Umständen, teilweise oder vollständig polymerisiert. Ein KW-stoff $C_{10}H_{18}$ war nicht nachweisbar. — 6. *Spaltung des Rhodinols*, H_2O, NaOH, Natronkalk, CaO und $Ca(OH)_2$ vermochten Rhodinol gar nicht oder doch nur in sehr geringem Maße zu spalten; in den Prodd. der Spaltung mit schm. KOH waren nachzuweisen: Valeriansäure, Essigsäure, Ameisensäure und Oxalsäure. — 7. *Stearopten*. Kommt in Mengen von 20—58% im Öle vor. Formel: $C_{16}H_{34}$. Wird durch rauch. HNO_3 zu Bernsteinsäure, riechenden Fettsäuren u. Oxalsäure oxydiert, gehört also der Fettsäurereihe an. Es entstammt der Epidermis der Kelche u. Blumenblätter; es läßt sich, wie SCHIMMEL & Co. schon zeigten, in zwei KW-stoffe vom F. 23° u. 40° (aus türkischem Öle) u. von 22° u. 41° (aus deutschem Öle) spalten. Von dem Stearoptengehalte ist F. des Öles abhängig; der F. des Stearoptens ist, bei größerem Stearoptengehalte, niedriger.

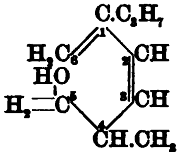
Das physikalische u. chemische Verhalten des Rhodinols charakterisiert dasselbe als Methanderivat u. als primären Alkohol. Ferner besitzt dasselbe 2 Äthylenbindungen u. ein asymmetrisches C-Atom (4). Der Übergang des Rhodinols in Dipenten unter Einw. W. entziehender Mittel geschieht wie folgt:

I



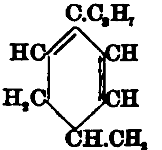
Rhodinol

II



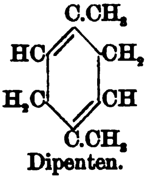
Rhodinol

III



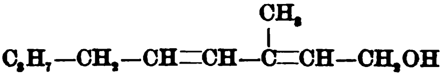
Akt. Limonen.

IV



Dipenten.

V



Geraniol

Der Unterschied zwischen Rhodinol (I) und dem isomeren Geraniol (V) liegt in der verschiedenen Stellung der CH_3- und C_3H_7-Gruppen, sowie in den doppelten Bindungen u. in dem asymmetrischen C-Atom. (Ar. **229**. 355—89. [13/6.] Breslau. Pharm. Inst. Univ.) HEFELMANN.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Scheurlen, *Über die Wirkung des Zentrifugierens auf Bakteriensuspensionen, besonders auf die Verteilung der Bakterien in der Milch.* Nachdem Vf. festgestellt hatte, daſs ein verderblicher Einfluſs des Zentrifugierens auf die Lebensfähigkeit oder Virulenz der Bakterien nicht stattfindet, fand er weiter, daſs sowohl unbewegliche Bakterien, wie Milzbrandbacillen, Milzbrandsporen, Prodigiosus, Staphylococcus aureus und Tuberkelbacillen, sowie auch bewegliche, wie Bac. Megatherium, Bac. der roten Milch, Proteus vulgaris und Typhusbacillen aus wss. Suspensionen teilweise ausgeschleudert werden u. auch bei 1—4-tägiger Sedimentierung sich im Bodensatz befinden. Proteus mirabilis u. Spirill. Cholerae asiaticae werden nicht ausgeschleudert und zeigen auch beim Stehen keine Sedimentierung. Beim Zentrifugieren der Vollmilch, ebenso wie beim Aufrahmen durch Stehen, geht weitaus die gröſste Zahl der in der Vollmilch befindlichen Bakterien in den Rahm über, die übrige Menge bleibt in der Magermilch, u. nur ein im ganzen verschwindend kleiner Teil wird mit dem Milchschmutz ausgeschleudert. Dasselbe Verhalten wie die gewöhnlichen Milchbakterien zeigen Milzbrandsporen, Milzbrandbacillen, Typhusbacillen und Choleraspirillen. Von dieser Regel machen die Tuberkelbacillen eine Ausnahme, die in der Hauptsache ausgeschleudert werden und beim Stehen zu Boden sinken; doch bleibt immerhin noch eine beträchtliche Menge in Milch und Sahne zurück. Das Zentrifugieren geschah bei 2—4000 Umdrehungen in der Minute. (AGes. **7.** 269—82.) PROSK.

A. Heyroth, *Über eine Reiseausrüstung für Zwecke der Entnahme u. bakteriologischen Untersuchung von Wasserproben.* Die Ausrüstung besteht A. aus mehreren Kisten für die zur Aufnahme der Wasserproben geeigneten Flaschen, B. einer Kiste für die zur Entnahme nötigen Geräte u. C. einer Kiste für die zur bakteriologischen Wasseruntersuchung nötigen Apparate. (AGes. **7.** 381—88.) PROSKAUER.

H. Kurth, *Über die Unterscheidung der Streptokokken u. über das Vorkommen derselben, insbesondere des Streptococcus conglomeratus, bei Scharlach.* Bei den Streptokokken, namentlich solchen mit langen geschlängelten Ketten, lassen sich folgende Merkmale unterscheiden (vgl. LINGELSHEIM **91.** II. 256): 1. das Wachstum in Nährbouillon, insbesondere die Beschaffenheit des Bodensatzes, sowohl im mikr., wie im makroskopischen Bilde, 2. das zum Wachstum erforderliche Temperaturminimum, 3. etwaige überwiegend tödliche Wirkung der subkutanen Impfung auf weiſse Mäuse u. 4. die Lebensdauer in Bouillonkulturen. Die Fundorte der Streptokokken sind sehr verschiedene. Die Klassifikation ist eine sehr schwierige. Bei vielen Scharlachfällen wurde eine Streptokokkenart gefunden, die Strept. conglomeratus benannt wurde, der von den Erysipelkokken sich vielfach unterscheidet; der Conglomeratus ist für weiſse junge Mäuse äuſserst pathogen. Jedoch ist auch durch diese Untersuchungen noch nicht sicher dargethan, daſs wir es mit dem eigentlichen Infektionsstoffe des Scharlach zu thun haben. (AGes. **7.** 389—470.) PROSKAUER.

Guido Tizzoni u. Guiseppina Cattani, *Fernere Untersuchungen über das Tetanus-Antitoxin.* Um festzustellen, ob sich das Tetanus-Antitoxin (**91.** II. 32) wie ein Serin oder Globulin verhalte, wurde 1 ccm des Blutes eines immunen Hundes mit $MgSO_4$ gesättigt, vom Nd. filtriert, und sowohl das Filtrat, wie der Nd. dialysiert. Die erhaltenen Fll., sowohl vom Nd., als auch Filtrat, welche nicht dialysiert waren, und die Globuline enthielten, wurden mit einem Tropfen Na_2CO_3-Lsg. behufs Auflösung der Trübungen versetzt und mit $^1/_2$ ccm filtrierter Tetanuskultur in Berührung gelassen, worauf Tiere injiziert wurden. Das mit dem Filtrat injizierte Tier starb nach 30 Stunden, unter Tetanussymptomen, während das mit dem Nd. behandelte Tier gesund blieb. Danach könne das Antitoxin kein Serin sein, sondern müsse zu den

Globulinen gehören, bez. eine durch den Globulinniederschlag niedergerissene Substanz sein. Im allgemeinen verhalten sich das Antitoxin des Tetanus u. die keimtödende Substanz des Bac. Anthracis beide wie Globuline, jedoch unterscheiden sich beide sehr wesentlich. Das Antitoxin des Tetanus wurde weder in den Geweben (Muskeln), noch in der Leber, Milz tetanusimmuner Tiere aufgefunden. Das trockene Antitoxin aus dem Blutserum eines immunen Hundes gewonnen, konnte Kaninchen u. Mäuse nicht gegen Tetanus immun machen; bei weifsen Mäusen wurde eine Immunität, die aber begrenzt war, beobachtet. (CBk. **10.** 33—46. 28/7. [10/5.*] Bologna. R. Acad. di Lincei.) PROSKAUER.

P. Kaufmann, *Über einen neuen Nährboden für Bakterien.* 10 g Jequiritysamen werden zerstampft, geschält und mit 100 ccm W. 2 Stunden lang im Dampfsterilisator gekocht, dann nach dem Erkalten filtriert. Das Filtrat war neutral bis ganz schwach alkalisch und meist schon als Nährboden verwendbar. Diese Lsg. gestattet zunächst ohne weiteres, die alkalibildenden von den säurebildenden Bakterien zu unterscheiden, da erstere die Flüssigkeit grün färben, letztere sie entfärben. Was diese Farbenreaktion aber besonders wertvoll macht, war der Umstand, dafs sich durch dieselbe einige in Bouillon und den anderen Nährböden wenig oder gar nicht different wachsende, scheinbar also identische Arten, wie Typhusbacillus und Bac. colimobilis sehr schön unterscheiden liefsen. Der letztere bildet Säure und entfärbt daher, der Typhusbacillus als Alkalibildner ruft Grünfärbung hervor. Der Unterschied tritt in einem mit Agar versetzten Jequiritybodeu noch viel deutlicher zu Tage. Tuberkelbacillen zeigen in alkal. Peptonjequiritylösung schon innerhalb 3 Tagen eine starke Vermehrung, weniger günstig erwies sich für Tuberkel- und Diphtheriebacillen eine peptonhaltige Jequiritygelatine, während darauf der FRIEDLÄNDER'sche Pneumoniebacillus und Vibrio Metschnikoff gediehen. Besonders gut gedieh in einer Lsg. der Bac. pyocyaneus. (CBk. **10.** 65—69. Juli. [Mai.] Neapel. Zoolog. Stat.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Knüppel, *Die Erfahrungen der englisch-ostindischen Ärzte betreffs der Choleraätiologie besonders seit dem Jahre 1883.* Die Zusammenstellungen zeigen, dafs das W. ein mächtiger Hebel in der Weiterverbreitung der Cholera war. Jedoch kann der Kreislauf der Cholerabakterien vom Rektum zum Mund auch durch andere Mittel, als durch das W. geschlossen werden. Als solche lernen wir aus den Mitteilungen die Milch u. Früchte kennen. Die Choleraepidemie einer grofsen Stadt, wie Kalkutta, zerfällt wieder in viele kleinere, die sich häufig um Tanke abspielen. Interessant ist die Thatsache, dafs zwei kleine Epidemieen, die an zwei verschiedenen, voneinander entfernten Punkten einer grofsen Stadt herrschen, in engem Zusammenhange stehen u. einer gemeinsamen Quelle entstammen können, ohne dafs zu ihrer Erklärung die zeitlichen u. örtlichen Verhältnisse beider Stellen herbeigezogen zu werden brauchen. Die Meinungen u. Erfahrungen von Ärzten, die tagtäglich mit der Cholera zu thun haben, erkennen den Cholerakranken als den Träger des Cholerainfektionsstoffes an. (ZH. **10.** 367—54. 28/7. Berlin. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Hugo Laser, *Über das Verhalten von Typhusbacillen, Cholerabakterien und Tuberkelbacillen in der Butter.* Über die Lebensfähigkeit pathogener Bakterien in Butter hat bereits HEIM (**89.** II. 46) Verss. angestellt. Die vom Vf. mitgeteilten Resultate seiner Unterss. zeigen, dafs die Keime obengenannter Infektionskrankheiten sich in der Butter so lange Zeit (ca. 1 Woche) lebensfähig zu erhalten vermögen, dafs eine Übertragung der betreffenden Infektionskrankheiten durch die Butter als Zwischenträgerin wohl erfolgen kann. Vf. fand in 15 Proben Butter verschiedener

Herkunft Oidium lactis, während dasselbe in anderen Fetten fehlte. Da durch das Plattenverfahren der Nachweis von Oidium lactis leicht zu führen ist, so kann man dadurch die Anwesenheit von Butter, selbst in geringer Menge, in einem Fette sicher erkennen. Es empfiehlt sich, Fett u. Casein zu trennen u. beide bakteriologisch zu prüfen. (ZH. **10**. 513—20. Königsberg. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

W. Praunitz, *Der Gesundheitszustand der Münchner Kanalarbeiter*. Vf. weist durch Vorführung von statistischen Daten nach, daſs die Kanalarbeiter in den Münchner Kanälen, welche die Sielluft einen groſsen Teil des Tages einatmen müssen, sich u. ihre Hände häufig mit dem Kanalinhalte beschmutzen, dennoch nicht einer höheren Mortalität u. Morbidität unterliegen, als andere Arbeiter, resp. andere Berufszweige. (AH. **12**. 351—58. München.) PROSKAUER.

J. Forster u. H. G. Ringeling, *Über die Beschaffenheit des Kiel- oder Bilschwassers*. Vff. fanden die chemische Zus. der verschiedenen von ihnen untersuchten Kielwässer von Seeschiffen zwischen folgenden Zahlen schwankend (Gramm im Liter):

Trockenrückstand	Glühverlust	Verbrauch an $KMnO_4$	Chlor	H_2SO_4	NH_3
5,5—244,8 g	0,1—165,2 g	0,06—11,4 g	1,6—86,3 g	0,11—2,65 g	0,002—0,91 g.

Auſserdem wurden Analysen von Bilschwasser aus Schiffen, welche in Amsterdam liegen u. die Binnenschifffahrt besorgen, ausgeführt. So ergaben:

	Trockenrückstand	Chlor	H_2SO_4	NH_3	Verbrauch an $KMnO_4$ im Liter
Lichter . .	3,64 g	0,18 g	0,39 g	—	0,082 g
Dampfboot .	4,96 „	2,42 „	0,17 „	0,005 g	0,687 „
Lichter . .	7,22 „	3,83 „	0,28 „	—	0,207 „
Dampfboot .	1,05 „	1,05 „	0,26 „	0,006 g	0,155 „
Segelboot . .	1,94 „	1,94 „	—	0,002 „	0,089 „.

Damit in Vergleich sind Kielwässer aus bestimmten Gewässern zu stellen:

	Rückstand	Chlor	H_2SO_4	N	NH_3
Amstelw. . .	1,45— 3,89 g	0,48—1,86 g	0,24—0,46 g	0,004-0,008 g	0,5—2 mg
Grachtw. . .	2,24— 7,19 „	0,9 —3,66 „	0,27—0,94 „	0,003-0,009 „	0,5—6 „
Y-W. . . .	4,32— 8,92 „	2,06—4,59 „	0,43—0,90 „	0,002-0,004 „	0,3—2 „
Zuiderseew. .	8,72—14,73 „	4,51—7,68 „	0,73—0,97 „	0,002-0,006 „	—
Nordseew., rein	35,3 g	19,0 g	2,3 g	—	— .

Die Bilschwässer waren ferner nicht allein sehr reich an Bakterien, sondern erwiesen sich auch als gute Nährböden für diese. Nach den Erfahrungen der Vff. ist die zweckmäſsige Reinerhaltung u. Reinigung der Schiffsfüllungen ein Problem, dessen Lsg. erst noch gesucht werden muſs. Dies gilt auch von der Desinfektion der Bilgeräume, über deren Ausführung mit Sublimat von KOCH u. GAFFKY berichtet worden ist (**86**. 633). Von einem gleichmäſsigen Durchdringen u. Mischen der mit Bodensatz versehenen Bilgefll. seitens des Desinfektionsmittels, oder von einem Eindringenin die zwischen den Bodenwangen und Flurplatten gelegenen Teile könne keine Rede sein. (AH. **12**. 382—427. Amsterdam. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

A. Riche, *Reinigung u. Sterilisation des Trinkwassers*. Vf. legt die Prinzipien

der Reinigung des W. durch Hausfilter dar u. betont die bekannte Thatsache, daſs keins derselben bis jetzt dem gewünschten Zwecke entspreche, dauernd ein von Infektionsstoffen freies Wasser zu liefern. Am vollkommensten entsprach dieser Anforderung bisher noch immer das Chamberland-Filter. André hat die Chamberland-Batterien abgeändert, indem er 25 Bougies in konzentrischen Kreisen in einem Cylinder anbringt und mit Kautschuk am Boden dichtet. Das durch die Kerzen filtrierende W. kommt durch einen gemeinschaftlichen Ausfluſs zum Vorschein. Die von Netter angestellten Prüfungen haben die gute Wirkung des Filters ergeben. Neben der Filtration wird die Sterilisation des Wassers durch Erhitzen unter Druck nach dem Verfahren Geneste und Herscher besprochen. (JPCh. [5.] **24.** 105—118. 1/8.) Proskauer.

Ohlmüller, *Gutachten, betreffend die Entwässerung der Stadt Güstrow.* Letztere Stadt beabsichtigte, ihre Abwässer durch Kanalisation, welche jetzt nur partiell durchgeführt ist, in den Fluſs, die Nebel, einzuleiten, welche in die Warnow mündet. Diese wird aber von der Stadt Rostock zur Wasserversorgung herangezogen. Es fragte sich daher, ob das Fluſswasser nach der Aufnahme der Abwässer nicht eine derartige Veränderung erleiden werde, daſs seine Benutzung als Trinkwasser für die Bewohner Rostocks ausgeschlossen sei. Über alle zur Beantwortung dieser Frage in Betracht kommenden Punkte giebt die Arbeit Aufschluſs. (AGes. **7.** 255—68.) Prosk.

A. Heyroth, *Untersuchungen über Preſskohlen.* Die Unterss. wurden behufs Ermittelung der Ursachen der beim Verbrennen der Preſskohlen beobachteten üblen Ausdünstungen angestellt. Es wurden Verbrennungsversuche, die trockene Dest., Bestimmung des Aschengehaltes, Extraktion mit W. und A. ausgeführt; ferner gelangte sogen. Fäkal-, bez. Abfallkohle zur Prüfung. Vf. schlieſst aus seinen Verss., daſs es in hohem Grade wahrscheinlich sei, daſs die im Publikum entstandenen Klagen in den meisten Fällen weniger den angewandten Preſskohlen, als vielmehr schlecht ziehenden und infolge dessen, namentlich bei ungünstiger Witterung, einen zur Verbrennung unzureichenden Luftzutritt bewirkenden Öfen, bez. Schornsteinen zuzuschreiben sind. Dabei soll keineswegs die Möglichkeit geleugnet werden, daſs unter besonderen Umständen auch Preſskohlen sehr übelriechende Gase hervorbringen können, jedoch dürfte ein gut gebauter Ofen dieselben ohne Belästigung abzuführen im stande sein, wenn nur seine Reinigung, ähnlich wie diejenige des Schornsteins, regelmäſsig u. nicht erst dann erfolgt, wenn die Ablagerung von Ruſs u. Asche in den Zügen seiner Benutzung ein Ende gesetzt hat.

Aus den Versuchszahlen seien folgende hier angeführt: Preſskohlen enthielten 5,12—11,75%, eine Preſssteinkohle 21,54% und Braunkohle 2,77% Asche. — An W. gaben ab: Preſskohlen 1,5—4,5%, Preſssteinkohle 5,1% und Braunkohle 1,7%. — A. extrahierte 0,8—2%, bezw. 4,2 u. 0,9%.

Preſsstein aus Fäkalien, Torfgrus u. Kohlenklein enthielt (I) . . .	14,1 %	Asche
„ „ Fäkalien u. Sägespänen (Spandau) enthielt (II) . .	13,5 „	„
„ „ Wollschweiſs u. Spänen (Berlin) enthielt (III) . . .	6,9 „	„
„ „ Torfgrus u. Wollschweiſs (Berlin) enthielt (IV) . . .	45,3 „	„
„ „ Fäkalien u. Braunkohlenklein enthielt (V)	11,3 „	„
„ „ Torfgrus, Melasse u. anderen Rückständen der Zuckerfabrikation enthielt (VI)	19,05 „	„

Es lösten sich:

von I	in W. 3,0%,	in A. 0,5%,	in CS_2 0,7%
„ II	„ „ 7,6 „	„ 1,6 „	„ 0 „
„ III	„ „ 3,3 „	„ 4,9 „	„ 6,2 „
„ IV	„ „ 3,4 „	„ 1,8 „	„ 1,7 „
„ V	„ „ 2,2 „	„ 1,4 „	„ 1,3 „
„ VI	„ „ 18,0 „	„ 0,6 „	„ 0,3 „

Entwickelungsfähige Keime.

I	1 g	enthielt	über 3 Millionen	IV	1 g	enthielt	402 800
II	1 g	„	101 600	V	1 g	„	12 000
III	1 g	„	56 000	VI	1 g	„	3 000

Gewöhnliche Preſskohlen waren keimfrei.
(AGes. 7. 374—81.) PROSKAUER.

N. K. Schultz, *Zur Frage der Bereitung einiger Nährsubstrate.* Vf. bespricht die Bereitung der Bouillon, der Nährgelatine, des Agar-Agar, u. empfiehlt auf Grund ihrer Erfahrungen, die bei der Bereitung der Nährsubstrate sich bildenden Ndd. einzeln zu entfernen, weil jeder Nd. seine besonderen Eigenschaften hat. Bei der Neutralisation ist Lackmuspapier nicht zuverlässig, vielmehr ist dieselbe, bezw. die schwache Alkaleszenz durch Titrieren herzustellen, wobei Phenolphtaleïn (?) ein sehr genauer Indikator ist. Die Bouillon muſs vor dem Zusatz von Agar-Agar oder der Gelatine neutralisiert werden. Erstere erfordert zur vollständigen Lösung langdauerndes Kochen, Gelatine dagegen darf nur wenig gekocht werden. (CBk. 10. 52—64. Petersburg. Klin. Bakter. Lab. d. Prof. AFANASIEW.) PROSKAUER.

E. Polenske, *Über den Verlust, welchen das Rindfleisch an Nährwert durch das Pökeln erleidet, sowie über die Veränderungen salpeterhaltiger Pökellaken.* Die Analysen stellten im vorliegenden Falle fest, daſs dem Fleische bei dreiwöchentlicher Aufbewahrung 7,77 $^0/_0$ N-Substanzen u. 34,72 $^0/_0$ P_2O_5 entzogen waren, bei dreimonatlicher Aufbewahrung betrug der Verlust für N 10,08 $^0/_0$, für P_2O_5 54,46 $^0/_0$, und bei sechsmonatlicher für N 13,78 $^0/_0$ und für P_2O_5 54,60 $^0/_0$. Diese Befunde bestätigen die längst bekannte Thatsache der Minderwertigkeit des Pökelfleisches. Auſser der Beladung mit Pökelsalz werden die den Nährwert des Fleisches bedingenden Substanzen in so ungleichem Verhältnisse ausgelaugt, daſs der Charakter des Fleisches als Nahrungsmittel wesentlich verändert wird. In der Lake findet eine Reduktion der Salpetersäure zu N_2O_3 und Ammoniak statt. (AGes. 7. 471—74.) PROSKAUER.

Fälschungen in Frankreich. *Butter.* LALAUX wies 15—40 $^0/_0$ fremdes tierisches Fett von starkem Talggeruche nach. — *Pfefferfälschungen* führten gerichtliche Verfolgung herbei. — *Düngemittel.* Sogen. graugrüne Phosphate werden nach ANDOUARD aus künstlich gefärbten Somme-Phosphaten hergestellt. Als Färbemittel dienen Anilinfarbstoffe, welche zugleich mit den Somme-Phosphaten gemahlen werden u. diesen die geschätzte graue, resp. grünliche Farbe wertvollerer Phosphate erteilen. Der wahre P_2O_5-Gehalt bleibt um 10 $^0/_0$ hinter dem garantierten zurück. (RFa. 4. 201.) HEFELMANN.

D. J. Coster u. **J. Mazure**, *Fälschungen in Holland.* 1. *Mehl.* Fälschungen sind seltener geworden: nur Buchweizenmehl kam mit verschiedenen anderen Mehlen, z. B. Reismehl, Cerealienmehl, Kartoffelmehl etc. gemischt im Handel vor. Weizenmehl enthielt im Mittel 11,3 $^0/_0$, Gerstenmehl 12,1 $^0/_0$, Roggenmehl 13,2 $^0/_0$, Reismehl 11,4 $^0/_0$ u. Kartoffelmehl 19 $^0/_0$ W. — 2. *Brot und Kuchen.* Weizenbrot hatte 32,3 bis 40 $^0/_0$ W. u. 1,4—1,7 $^0/_0$ Asche, Roggenmehl bis 2,5 $^0/_0$ Asche, auf Trockensubstanz berechnet. Von auswärts eingeführte Backwaren enthielten Alaun. — 3. *Zuckerwaren.* Billige Handelswaren bestanden lediglich aus Glykose, welche mit unschädlichen Farbstoffen gefärbt war. Süſsholzsaft war stark mit Weizenmehl u. Glykose verfälscht u. zeigte starke Schimmelbildung. Als Schokolade wurden mehrfach künstlich gefärbte Gemische aus Mehl u. Glykose verkauft. Kakao zeigte öfters fremde Stärke an. Weiſser „Bastardzucker“ ergab 2,6 $^0/_0$ Asche u. 2,01 $^0/_0$ Glykose. Ordinärer Sirup war mit Glykose vermischt. Gebrannter Zucker enthielt in einem Falle Sand u. Bohnenmehl, in anderen Fällen Backsteinpulver, u. lieferte 16—22 $^0/_0$ Asche. — 4. *Kaffee und dessen Surrogate.* Gemahlener Kaffee zeigte sich als mit Fedegokör-

nern, den Samen von Cassia occidentalis L., verfälscht (vgl. RFa. 1. 163—64), welche aus Ost- u. Westindien, Afrika u. aus Réunion eingeführt werden. „Künstliche Kaffeebohnen“ hatten die Zus. 11,38% W., 1,38% Asche, 23,5% in W. l. Stoffe und bestanden aus geröstetem Cerealienmehle. Mischkaffee wies neben viel Cichorie und Mehl nur wenig echten Kaffee auf. „Gesundheitskaffee“ aus Deutschland war frei von echtem Kaffee u. bestand lediglich aus geröstetem Roggenmehle u. etwas Cichorie. „Amsterdamer Kaffee“ stellte sich als ein Gemisch von 30% Kaffee mit 70% anderen gerösteten Pflanzenstoffen heraus. Zus. 2,96 W., 45,3 in sd. W. l. Stoffe, 10,4 Cellulose, 5,88 Fett, 3,04 Asche, 0,415 Kaffeïn u. 53,9% Zucker. Gemahlene Cichorie französischen Ursprunges zeigte Spuren Sn. — 5. *Thee.* Keine Fälschung beobachtet. — 6. *Gewürze.* Gemahlener Piment war mit Reismehl, Macispulver mit Milchzucker u. Kartoffelmehl verfälscht. Anis enthielt bis zu 40% Früchte von Panicum u. Setaria, ja sogar 5% Coniumfrüchte. Gemahlener schwarzer Pfeffer war selten rein u. mit Weizen-, Buchweizen-, Bohnen- u. Sagomehl, Sand etc. verfälscht. Aschengehalt: 7—23%. Weifser, gemahlener Pfeffer erwies sich als versetzt mit Sagomehl oder Reismehl. — 7. *Rüböl.* Verfälscht mit Leinöl. — 8. *Getränke.* In Kognak fanden sich Zusätze von Karamel, Glycerin und Vanillin (künstlicher Kognak, d. Ref.). Moussierende Getränke zeigten öfter gel. Cu an. Äpfelweinchampagner enthielt Weinsäure, viel Salicylsäure, Fruchtäther, viel SO_2-haltige Glykose. Fruchtsäfte und „Ingwerbier“ waren mit Salicylsäure konserviert. Roter Johannisbeersaft: D. 1,038 bis 1,041; Säure (als Äpfelsäure) 1,97—2,24; Trockensubstanz 8,6—8,9; Asche 0,42 bis 0,50%. Likör war oft mit Glykose gesüfst u. gab SO_2-Rk. „Triple-Sec“ ergab 39,47 Vol.-% A., 34,5% Extrakt, wovon 33% Zucker. Bei Bier u. Essig kamen verfälschte Prodd. nicht, wohl aber zu wenig gehaltreiche vor. (Forts. folgt.) (RFa. 4. 202—4. Amsterdam.) Hefelmann.

D. J. **Coster** und J. **Mazure**, *Fälschungen in Holland* (Forts. von 91. II. 585). *Konserven.* Getrocknete Äpfel, gröfstenteils amerikanischen Ursprunges, waren oft u. zuweilen in dem Mafse Zn-haltig, dafs sie vernichtet werden mufsten; deutsche getrocknete Birnen waren ebenfalls Zn-haltig. Ananas, Aprikosen, Pfirsiche und Birnen in Weifsblechbüchsen zeigten Spuren gel. Sn an. Suppenpulver mit 5,6 bis 14% W., 14,5—21,2% Asche (davon 12,9—17,5% NaCl) u. 5—17,4% Fett enthielt ein Fett, das die Reichert'sche Zahl 8 lieferte, also nicht Naturbutter war. Erbsensuppenpulver enthielt Mais- u. Haferstärke; Kartoffelsuppenpulver war der Stärke völlig beraubt u. mit Cerealien- u. Hirsestärke versetzt worden. — *Mineralwässer.* Metall-, besonders Cu- u. Pb-haltige Wässer wurden oft beobachtet. — *Milch.* Wässerung wurde verhältnismäfsig selten beobachtet, niemals eine solche durch schlechtes W. Dauermilch war ungenügend sterilisiert u. zum Teil aus abgerahmter Milch hergestellt. — „Condensed milk“ enthielt nur 0,4% Butterfett u. 35% Zucker, u. war ebenfalls aus abgerahmter Milch bereitet. — Als „Extrait de crème condensé“ wurde ein gelb gefärbtes, schimmeliges Präparat verkauft von der Zus. 32,25% W., 54,66% Fett (Butter), 3,5% Asche (H_3BO_3-haltig). — Ziegenmilch ergab: D. 1,026—1,029; Fett 4—3,75%, Trockensubstanz 11,6—12,47%. — Buttermilch wurde oft wegen zu grofser Acidität beanstandet. — *Butter.* Die Reichert'schen Zahlen (für 2,5 Butterfett) ergaben sich zu: 13,4 Jan.; 13,4 Febr.; 13,3 März; 13,0 April; 14,2 Mai; 13,7 Juni; 13,3 Juli; 12,7 Aug.; 12,9 Sept.; 12,4 Okt.; 12,9 Nov.; 13,1 Dez.; im Mittel 13,1. Die von den Vff. bereitete Butter entstammte jedesmal einer gemischten Milch von ca. 500 Kühen; letztere zeigte im Mittel: D. 1,030, Fett 2,75%, Rahm 7%, Trockensubstanz 11,5%. Als unterste Reichert'sche Zahl für Naturbutter betrachten Vff. 11. (Wohl noch zu hoch. D. Ref.). Der gröfste Teil der Marktbutterproben von 1890 lieferte Reichert'sche Zahlen von 12,5—12. (RFa. 5. 4—6. Amsterdam.) Hefelmann.

Verfälschung von Vanillin. Vanillin wird mit Benzoësäure verfälscht, was

man entweder mikroskopisch oder mittels Na_2CO_3-Lsg., worin Benzoësäure l. ist, erkennen kann. Die neutrale Na-Salzlsg. giebt mit $FeCl_3$-Lsg. einen fleischbarbenen Nd. von Fe-Benzoat. Fügt man zu der Na-Salzlsg. überschüssige HCl, so fällt in k. W. wl. Benzoësäure aus, welche, mit etwas Mg reduziert, den charakteristischen Bittermandelgeruch liefert. (Riv. di Merciolog. 1891. Nr. 8 u. 51; RFa. **4.** 214.)
HEFELMANN.

Fr. Gay, *Ein gefälschter Safran.* Vf. hat ein als „spanischen Safran" in den Handel gebrachtes Prod. untersucht, welches schon beim Zerreiben zwischen den Fingern Farbstoff abgab und von W. entfärbt wurde. Es handelte sich hier um Calendulablüten, die mit Hilfe eines Öles und eines vegetabilischen oder mineralischen Farbstoffs (derselbe ist nicht vom Vf. angegeben) gefärbt waren, und denen durch Safrantinktur der Safrangeruch verliehen war. (JPCh. [5.] **24.** 104. 1/8.)
PROSKAUER

S. W. Abbott, *Fälschungen in den Vereinigten Staaten.* Verfälscht, resp. verdorben waren: *Milch, Butter, Olivenöl, Essig, Gewürze, Weinstein, Platanensirup, Konserven in Weifsblechbüchsen, Honig, Kaffee und Drogen.* (RFa. **5.** 3. Boston.)
HEFELMANN.

Collardot, *Safranfälschung.* Safran wird in Oran vielfach mit 60—70% gepulvertem, süfsem Piment verfälscht, welcher mittels eines Klebstoffes, scheinbar Honig, an den Griffeln befestigt wird. Dasselbe Pulver dient auch als Fälschungsmittel für Safranpulver u. macht davon oft 90% aus. In Safran in Narben hat Vf. unter anderem auch erhebliche Mengen von getrockneten u. künstlich gefärbten Zwiebelschalen aufgefunden. (Un.; RFa. **5.** 4. Oran.) HEFELMANN.

Fälschung *von Sandelholzöl.* Sandelholzöl wird vielfach mit fetten Pflanzenölen u. Mineralölen verfälscht, welche D. vermindern. Auf ungeleimtes Papier getropft, bleibt ein Fettfleck. Schwieriger zu entdecken sind Fälschungen mit Cedernholz- u. Copahuholzöl, weil solche nur durch das verminderte Drehungsvermögen erkannt werden. (JAnv.; RFa. **5.** 7.) HEFELMANN.

Analytische Chemie.

Werner Bolton, *Neuer Indikator für alkalimetrische Bestimmungen.* Der neue Indikator bildet eine konz. Lsg. von S-Blumen in einem Alkalisulfid. Die Lsg. mufs konz. sein, um keine zu grofse Menge dieser alkal. Fl. dem zu titrierenden Alkali zuzusetzen. Umrühren des letzteren mit dem durch die Fl. benetzten Glasstabe genügt. Man erhitzt die Probe bis zum Sieden u. läfst Normalsäure so lange zufliefsen, bis sich der etwas ausscheidende S beim starken Schwenken der Fl. nicht mehr l., sondern die ganze Fl. milchig trübt. — Vf. hat lediglich alkalimetrische Bestimmungen im Auge, welche in Fabriken von jugendlichen Arbeitern ausgeführt werden. (ZAng. 1891. 492—93.) HEFELMANN.

R. Heise, *Über das Chromönoskop von Chanel.* Dieses Önoskop soll den Farbstoff des Weines auf seine Echtheit prüfen. Die beim Apparate befindlichen Pulver, mit denen der Wein geschüttelt werden soll, hatten folgende Zus.: Das Pulver „A" enthielt:

W.	3,76%	Fe_3O_4	50,44%
HgO	22,21 „	MnO_2	11,83 „
	Sand, Thon etc.	11,88%.	

Das zweite Pulver „B" bestand aus:

W.	11,34%	Blei	33,80%	
Borax	35,56 „	Essigsäure	19,27 „	(auf Bleiacetat berechnet).

Aufserdem befanden sich zwei präparierte Kreiden, eine Vergleichskreide, vier kleine Reagiercylinder, ein Tropfenzähler und sonstige Laboratoriumgeräte beim App. Es handelt sich also hier um bereits bekannte Reagenzien, die zum Nachweise einer Färbung des Weines mit fremden Farbstoffen vorgeschlagen worden sind. (AGes. 7. 475—78.) PROSKAUER.

H. Joshua Phillips, *Bestimmung der Luft in Milch, welche mit Kohlensäure imprägniert ist.* Figur 46. Milch, in die CO_2 unter grofsem Druck eingeprefst ist, wird als leichter verdaulich vielfach empfohlen u. kommt in Syphons in den Handel. Um die Menge der in der Milch enthaltenen CO_2 und der Luft zu bestimmen, wird der Syphon mittels des mit W. gefüllten Rohres *T* mit dem mit Quecksilber gefüllten Nitrometer verbunden. Man öffnet den Quetschhahn *B*, drückt den Hebel des Syphons *A* herab u. läfst etwas Milch nebst Gas in das kalibrierte Rohr *E* eintreten. Nachdem man etwa 40 ccm Gas erhalten hat, schliefst man den Syphon, mifst Flüssigkeit u. Gas, läfst Kalilauge aus D. zufliefsen, um die CO_2 zu absorbieren, u. mifst das Vol. der übrig bleibenden Luft. (ChN. **64**. 53-54.) BODLÄNDER.

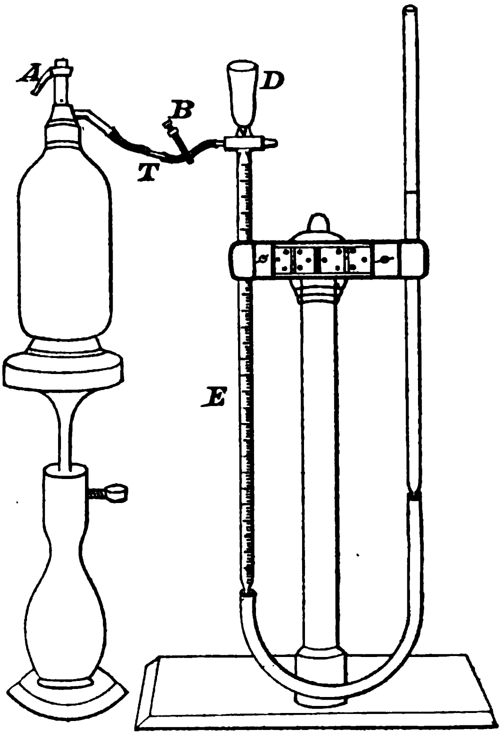


Fig. 46.

A. Leduc, *Über die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft. Neue gewichtsanalytische Methode.* (Vgl. **91**. II. 413 u. 418.) Bei der Untersuchung von DUMAS u. BOUSSINGAULT über die Zus. der Luft war ein Fehler dadurch entstanden, dafs der Stickstoff aus dem reduzierten Kupfer Wasserstoff aufnimmt. Des Vfs. Methode ist ähnlich der von BRUNNER, indem der Sauerstoff durch Phosphor absorbiert wird; nur werden Luft u. Stickstoff nicht gemessen, sondern gewogen. Ein mit Glashahn versehener Ballon von 2,265 l Inhalt wird mit Phosphorstangen beschickt, evakuiert u. gewogen; der im Ballon noch vorhandene Druck wird am Manometer gemessen. Dann läfst man langsam durch Kalilauge u. Phosphorsäureanhydrid gereinigte Luft in den Ballon eintreten u. wägt ihn wieder. Sodann wird von neuem evakuiert, der bleibende Druck gemessen u. der Ballon nochmals gewogen. Die Differenz zwischen der zweiten u. ersten Wägung giebt die Menge der analysierten Luft, zwischen der dritten und ersten die Menge des Sauerstoffes darin. Nach Berücksichtigung der nötigen Korrektionen, insbesondere wegen der Volumverminderung des Ballons beim

Evakuieren, ergab sich in zwei Versuchen der Gehalt der Luft an Sauerstoff zu 23,244 u. 23,203 Gewichtsprozenten. Als wahrscheinlichen Wert nimmt der Vf. die Zahl 23,23% an. Zu demselben Ergebnis kam der Vf. durch die Bestimmung der Dichte von Sauerstoff u. Stickstoff. (Cr. **113.** 129—32. [20/7.*].) BODLÄNDER.

Friedrich Knauer, *Eine bewährte Methode zur Reinigung gebrauchter Objektträger und Deckgläschen.* Die Reinigung erfolgt durch Einlegen der Gegenstände in etwa $^1/_2$ l einer 10%ig. Lysollsg., Sterilisieren ($^1/_2$ Std. lang) im strömenden Dampf und 20—30 Min. langes Kochen über offener Flamme. Hierauf braust man sofort, ohne abzukühlen, unter der Wasserleitung so lange ab, bis nur noch klares W. im Gefäfse steht und trocknet die Gläschen mit einem weichen, fettfreien Tuche sorgfältig. Durch das Verfahren werden einmal die Präparate absolut sicher desinfiziert, 2. ätzende Substanzen, wie H_2SO_4 u. dgl. kommen, nicht zur Verwendung, und 3. die Reinigung der Deckgläschen u. Objektträger ist eine vollkommene. (CBk. **10.** 8—9. Juli. [27/5.] Wiesbaden, Schmitt'sches Labor.) PROSKAUER.

A. A. Blair, *Bestimmung von Kohlenstoff im Stahl.* Weitere Verss. des amerikanischen Ausschusses (**91.** I. 281) ergaben, dafs die höchsten Zahlen für C mit einer Lsg. des käuflichen Kupferammoniumchlorides unter Zusatz von HCl (I) erhalten wurden, dafs aber eine neutrale Lsg. (II) um einige Prozente niedrigere Zahlen lieferte. Durch Umkrystallisieren gereinigtes Salz (III) ergab ebenfalls geringere Zahlen; die Mutterlauge (IV) der Krystalle lieferte die höchsten. Endlich wurde aus ausgeglühtem CuO eine $CuCl_2$-Lsg. dargestellt (V). Im Mittel wurden erhalten:

I	II	III	IV	V
1,046	1,008	1,028	1,070	1,034% C.

Neutrale oder saure $CuCl_2$-Lsg. ergab dieselben Werte, auf Zusatz von NH_4Cl stieg sofort die erhaltene C-Menge, z. B. auf 1,073% bei Zusatz von 4 Äq. Mit äquivalenten Mengen KCl geschmolzen, fand man 1,036%. — Direkte Verbrennung des Stahls im O-Strome ergab 1,027%, Verflüchtigung des Fe mit trockenem HCl-Gas 1,024%; Lsg. von käuflichem Kupferkaliumchlorid 1,036%, u. direkte Verbrennung besonders feiner Späne 1,031% C. — Aus den Verss. schliefst Vf: 1. Kupferammoniumchlorid enthält eine mit dem C des Stahls sich ausscheidende organische Substanz, welche von dem zur Darst. des NH_4Cl benutzten NH_3 stammt. 2. Neutrale Lsg. des Doppelsalzes l. einen Teil des C auf; die Lsg. geschieht deshalb in saurer Lsg., wobei keine Verluste zu befürchten sind. Das KCl-Doppelsalz ist wegen Freiheit von organischen Substanzen dem NH_4Cl-Doppelsalze vorzuziehen. — Behufs Zurückhaltung von HCl u. Cl wurden die Verbrennungsgase durch ein mit $CuSO_4$-Bimsstein u. Cu-Spänen gefülltes Rohr geleitet, das je nur zu drei Analysen verwendet wurde. Bei Füllung dieses Rohres mit granuliertem Cu_2Cl_2 u. $CuSO_4$ war dasselbe nach 23 Analysen noch nicht verbraucht. (EM. **51.** 399; ZAng. 1891. 457 bis 458.) HEFELMANN.

G. Lunge, *Thonerdebestimmung.* Gegenüber dem von dem Ref. der ZAng., v. R., ausgesprochenen Wunsche nach Aufhellung des konstanten, von mehreren Beobachtern gemachten Fehlers bei der volumetrischen Methode Vfs. (**90.** I. 926) macht Vf. wiederholt darauf aufmerksam (vgl. **90.** I. 926; **91.** I. 1089), dafs man, um Natriumaluminat mit Methylorange zu titrieren, entweder äufserst langsam oder aber bei erhöhter Temperatur (30—40°) arbeiten müsse. Sowohl CROSS und BEVAN (**91.** I. 1050), wie auch EVANS u. WIRTZ haben diese Bedingungen unberücksichtigt gelassen. (ZAng. 1891. 432. [6/7.] Zürich.) HEFELMANN.

Prüfung *von Wismutsubnitrat.* Man l. 50 cg in 25 g verd. H_2SO_4 u. schüttelt von Zeit zu Zeit um. Bleibt nach 15 Minuten etwas ungel., so kann eine Fälschung mit Talk, Ca-Phosphat, $CaSO_4$, $BaSO_4$ oder $PbSO_4$ vorliegen. Wird das Präparat

unter Aufbrausen gel., so sind Carbonate zugegen. Wird die mit NH_3 übersättigte filtrierte Lsg. blau, so ist Cu vorhanden. Das ungefärbte Filtrat der NH_3-Fällung prüfe man auf Metall der H_2S-Gruppe. — Wismutsubnitrat löst sich vollständig in HNO_3 u. die klare Lösung darf weder durch $AgNO_3$ noch durch $Ba(NO_3)_2$ gefällt werden; die mit H_2S übersättigte HNO_3-Lösung darf nach dem Filtrieren u. Verjagen des H_2S keinen Niederschlag mit Molybdänlsg. geben. (Bull. de ph. de Brux.; RFa. 4. 211.) HEFELMANN.

J. A. Mac William, *Neues Reagens auf Eiweifs. Sulfosalicylsäure*, $C_6H_3(OH)(SO_3H)COOH$, giebt noch in einer 1 : 100 000 verd. Albuminlsg. einen Nd., welcher frei von Uraten, Phosphaten, Alkaloiden etc. ist. Sulfosalicylsäure stellt man durch Erhitzen von konz. H_2SO_4 mit Salicylsäure dar, läfst die Säure krystallisieren und krystallisiert aus h. W. um, F. 120°. — Man säuert zum Nachweis von Eiweifskörpern die qu. Fl. stark an, giebt 1 oder 2 Tropfen der gesättigten wss. Sulfosalicylsäurelösung hinzu u. schüttelt kräftig um. Erscheint nach 2—3 Sekunden eine Trübung oder ein Nd., so ist Eiweifs zugegen. Löst sich der Nd. beim Erwärmen erscheint beim Erkalten wieder, so ist Pepton zugegen. (Rev. intern. de Bibliogr.; RFa. 4. 212.) HEFELMANN.

G. Patein, *Reaktion auf Cocaïn.* Man verdampft die qu. Fl. auf einem Uhrglase vorsichtig zur Trockne, giebt zu dem Rückstand einige Tropfen 95%-ig. A. u. ein Stückchen KOH. Rührt man nun mit einem Glasstabe um, so tritt der charakteristische, sich genügend lange haltende Geruch nach Benzoësäureester auf, der selbst bei Ggw. von Teilen eines Milligramm Cocaïn oder Cocaïnsalz deutlich wahrnehmbar ist. (RFa. 4. 214.) HEFELMANN.

Ed. Hirschsohn, *Beiträge zur Prüfung ätherischer Öle.* Die Arbeit behandelt die Frage des Terpentinölnachweises in äther. Ölen, zum teil auch diejenige der Wertbestimmung eines vorliegenden Öles. Beim Studium des Wachholderöles hatte Vf. beobachtet, dafs die einzelnen, beim Dest. mit Wasserdampf erhaltenen Fraktionen, bez. D., der Refraktion u. der Löslichkeit in A. sich ganz verschieden verhielten. Da Terpentinöl leicht und rasch mit Wasserdampf übergeht, so vers. Vf. durch fraktionierte Dest. Terpentinölzusatz nachzuweisen. Es zeigte sich ferner, dafs auch die Menge des mit kondensierten Wasser eine ganz verschiedene war u. in den einzelnen Fraktionen zum Öl in bestimmtem Verhältnisse stand. Es wurden 10 ccm des fraglichen Öles zu jedem Vers. genommen und 10 ccm für jede Fraktion abdestilliert. Der zur Dest. benutzte Apparat besteht aus einem ERLENMEYER-Kolben mit durchbohrtem Pfropfen, der als Dampfentwickler dient. Durch die Bohrung ist ein mit seitlichem Ableitungsrohr (4 mm weit) versehenes 25 ccm langes und $2^3/_4$ cm weites Destillierrohr eingelassen, in dessen Boden ein oben offenes, mit dem Destillierrohr parallel laufendes, 3 mm weites Dampfzuleitungsrohr mündet. Das Ableitungsrohr ist mit einem vertikalen Kühler verb., dessen unteres Rohrende in einem in $^1/_{10}$ ccm graduierten Cylinder eintaucht. Man destilliert stets so, dafs in 9—10 Min. 10 ccm Destillat erhalten werden. — Die Prüfung der auf diese Weise erhaltenen Fraktionen hinsichtlich ihrer Löslichkeit wurde so ausgeführt, dafs mittels eines Tropfrohres 2—10 Tropfen Öl in ein Probierglas gebracht u. nun aus einem gleichen Tropfrohre so lange A. unter Umschwenken zugefügt wurde, bis vollkommene Lsg. eintrat. Zur Ergänzung dieser Verss. dienten Farbrkk. mit dem DRAGENDORFF'schen Bromchloroform (1 Br in 20 Chlf. gel.) u. dem Essigsäurereagens Vfs. (10,0 g Acetanhydrid u. 5 Tropfen konz. H_2SO_4). Zu je 10 Tropfen Reagens wurde je 1 Tropfen Öl gegeben.

A. *Öle aus der Familie der Koniferen.* Verss. mit Terpentinölen verschiedener Provenienz, Qualität u. verschiedenen Alters ergaben, dafs bei dem ersten Destillat die Ölmenge die des W. übertrifft und bei einem guten frischen französ. Terpentinöl

das Verhältnis von Öl zu Wasser wie 1 : 0,7 ist. Die Menge des Öles betrage bei frischem französ. Terpentinöl im ersten Destillat mindestens 58% und die Gesamtmenge im ersten und zweiten Destillate 96—98%. (Schneller entscheidet die Frage nach der Verharzung eines Terpentinöles die vom deutschen Bundesrat vorgeschriebene Destillationsprobe zur Prüfung des Terpentinöles auf Zulässigkeit als Branntweindenaturierungsmittel. D. Ref.) Bei verharzten Ölen wird die dritte Fraktion bedeutend leichter l. in A. als die der ersten beiden Fraktionen. — Bei russischem Terpentinöl beträgt die Menge Öl in der ersten Fraktion zumeist nur 48% und die Gesamtmenge im ersten und zweiten Destillat nur 88%; bei verharzten Ölen nimmt die Gesamtmenge der beiden Destillate, wie beim französischen, ab. Nur die ordinären russ. Öle geben in der dritten Fraktion mit Essigsäurereagens Violett- oder Blaufärbung. — (Forts. folgt.) (PRu. **30**. 481—85. 497—503.) HEFELMANN.

R. Kobert, *Über Cyanmethämoglobin und den Nachweis der Blausäure.* Durch umfassende Verss. gelangte Vf. zu der Annahme, dafs HCN mit dem Methämoglobin eine rote Verb., *Cyanmethämoglobin* bildet, welche sich vom Oxyhämoglobin u. dessen Modifikationen dadurch unterscheidet, dafs sie im Spektroskop weder das Spektrum des Oxyhämoglobins (zwei schwarze Streifen im Gelbgrün), noch dasjenige des (alk. roten) Methämoglobins (ein Streifen im Rot), noch sonst ein charakteristisches Absorptionsband zeigt. Die auffallend hellrote Farbe des Blutes nach HCN-Vergiftung an den Stellen, wo Gelegenheit zur Bildung von Methämoglobin gegeben ist, rührt von Cyanmethämoglobin her. Da sich Oxyhämoglobin sehr leicht in Methämoglobin umwandeln läfst, so führt Vf. den *Nachweis von HCN im Blut oder mittels Blut* wie folgt aus:

Man verd. 1 ccm Blut mit 99 ccm W. u. setzt tropfenweise unter Umschütteln eine frisch bereitete, 0,1%-ig. Ferricyankaliumlsg. hinzu. Ist das Blut HCN-frei, so geht die rote Farbe der Fl. in die gelbe Farbe des Methämoglobins über, und man sieht im Spektroskope dessen Spektrum. HCN-haltiges Blut wird nicht entfärbt, wird vielmehr hellrot, zeigt keinen Absorptionsstreifen im Spektrum (Cyanmethämoglobin). — Zum Nachweise von HCN in Organen und dgl. mittels Blut verd. man 1 ccm normales Blut mit 99 ccm Wasser, filtriert, schüttelt das Filtrat mit einem winzigen Kryställchen Ferricyankalium — aber nur so lange, bis die Fl. gelb geworden ist — und schichtet einige Tropfen der zu prüfenden neutralen Fl. darüber. Bei Ggw. von HCN tritt Rotfärbung ein. — Die Blutlsgg. und die zu unters. Fll. dürfen nicht alk. reagieren, sondern spurenweise sauer, da Methämoglobin in alk. Lsg. ebenfalls rot gefärbt ist. — Ein dritter Nachweis von HCN gründet sich auf die Thatsache, dafs kleinste Spuren von HCN die Selbstreduktion des Blutes aufheben; z. B. wird eine 1%-ig. normale Blutlsg. beim Stehen nach einigen Stunden oder Tagen dunkler und zeigt dann das Spektrum des reduzierten Hämoglobins (1 Streifen im Gelbgrün), während HCN-haltiges Blut unverändert bleibt und nach wie vor das Oxyhämoglobinspektrum zeigt. (ApZ. **6**. 386; PCH. **32**. 374—75.) HEFELM.

B. Guillaume-Gentil, *Nachweis und Bestimmung der wichtigsten Eiweifskörper im Harne.* In monographischer Darstellung bespricht Vf. die Wichtigkeit der getrennten Bestimmung der verschiedenen Eiweifskörper im Harne für die medizinische Diagnostik, um dann die einzelnen bekannten Rkk. der verschiedenen Körper kritisch zu beleuchten u. praktische Fingerzeige betreffs der Ausführung der einzelnen Proben anzugeben. Die Arbeit scheint lediglich didaktische Zwecke zu verfolgen. (SchwW. **29**. 246—49. 256—58. 282—83. 287—91. 299—302. 308—11.) HEFELMANN.

Holde, *Die Hübl'sche Jodadditionsmethode.* Auf Grund umfassender Versuchsreihen hat Vf. versucht, die Ausführungsbedingungen festzustellen, mittels deren die HÜBL'sche Methode (D. **253**. 281) konstante, bez. innerhalb enger Grenzen variierende Werte liefert. HÜBL hatte auf die Notwendigkeit eines genügenden Jodüberschusses

hingewiesen, und BENEDIKT giebt in seiner Analyse der Fette und Wachsarten (Berlin 1886) an, daſs bei genügendem Jodüberschusse unabhängig von der Konzentration der Jodlösung u. der Zeitdauer der Einw. konstante Zahlen erhalten werden. DIETERICH (Hlf. 1886) u. HERZ (Rep. f. an. Ch. 1886. 605) bestätigten die Brauchbarkeit der Methode, SCHWEISSINGER dagegen (PCH. 1887. 147) beurteilte das Verfahren wegen der Veränderlichkeit der Titrierflüssigkeit, wegen des Einflusses der Konzentration der Jodlösung u. wegen der, z. B. bei Leinöl, innerhalb weiter Grenzen schwankenden Werte sehr abfällig. DIETERICH (PCH. 1887. 510) widerlegte die Einwände SCHWEISSINGER's u. zeigte, daſs die Jodzahlen für nicht trocknende Öle, mit Ausnahme von Rüböl, bei dem um 6,7% abweichende Jodzahlen erhalten wurden mit verschiedenen Mengen Jodlösung verschiedenen Alters, konstant ausfallen, und daſs nur bei dem am stärksten trocknenden Leinöl mit konz. Lsgg. höhere Werte erhalten werden. MERKLING (ChZ. 1887. Nr. 22) u. PETERS (Diss. Erlangen. 1888) stimmen DIETERICH, bez. der nicht trocknenden Öle vollkommen bei. Vf. hatte nach der Modifikation von BENEDIKT (l. c.), nämlich bei Anwendung von 30% Jodüberschuſs mehrfach stark differierende Zahlen erhalten und stellte sich deshalb die Fragen: 1. Bei welchem Jodüberschusse werden die Jodzahlen bei gleicher Konzentration konstant? 2. Wie fallen bei Anwendung gleicher Jodüberschüsse mit verschieden konz. Jodlsgg. die Jodzahlen aus? 3. Unter welchen Bedingungen kann man die wirkliche Jodabsorption möglichst genau feststellen? — Zum Abwägen der Öle benutzt Vf. ein 1 cm weites, 2,5 cm hohes Bechergläschen mit einem 3 cm langen dünnen Glasstäbchen, an welchem von trocknenden Ölen 9—10 Tropfen, von nicht trocknenden 13—14 Tropfen in die Schüttelflasche getropft werden (vgl. MANGOLD **91**. II. 186; HEFELMANN **91**. II. 495). Die Unterss. wurden so ausgeführt, daſs einzelne Öle, bez. Ölgemische, zu verschiedenen Zeiten mit bekannten verschieden groſsen Jodmengen angesetzt und deren Einw. 2—22 Stdn. überlassen wurden. Die geprüften Öle waren: Leinöl, Hanföl, Mohnöl, Mohn- u. Sesamöl, Sesamöl, Cottonöl, Senfsaatöl, rohes Rüböl, raffiniertes Rüböl, Gemische von Baumöl mit Rüböl, von Baumöl mit Erdnuſsöl, Baumöl, Ölsäure, Erdnuſsöl, Olivenöl, reines Klauenfett und Gemische von Klauenfett mit Rüböl, Mineralöl etc. — Auf Grund seiner zahlreichen Verss. gelangt Vf. zu einer Ausführung des HÜBL'schen Verfahrens, welches sich von dem von HÜBL angegebenen nur insofern unterscheidet, als statt 10 ccm Chlf. 18—20 ccm u. statt 20 ccm Jodlsg. für nicht trocknende Öle 50 ccm, für trocknende Öle 60 ccm einer höchstens 8 Tage alten Jodlösung vorgeschrieben werden. Die Dauer der Einw. beträgt, wie bei HÜBL, 2 Stdn. — Den bei seinen Versuchen ermittelten Jodzahlen stellt Vf. in nachstehender Tabelle diejenigen früherer Beobachter zur Seite (s. S. 593).

Aus seinen Verss. glaubt sich Vf. zu dem Schlusse berechtigt, daſs die nach seiner Modifikation des v. HÜBL'schen Verfahrens gewonnenen Zahlen eine erhöhte Bedeutung für die Unterss. der Öle besitzen als die bisher ermittelten. Schlieſslich giebt Vf. eine Übersicht über die wichtigsten physikalischen und chemischen Eigenschaften der Öle, welche Daten enthält über die Verseifungszahl, Jodzahl, Wärmeerhöhung mit konz. H_2SO_4, Flüssigkeitsgrad bei 20° (ENGLER), D. bei 15,6°, Brechungskoeffizient bei ca. 18° und das Verhalten in der Kälte. (Die wichtigen Daten betreffs des F. u. E. der Fettsäuren, des Verhaltens bei der Elaïdinprobe u. über die brauchbaren qualitativen Rkk. fehlen leider gänzlich.) Die Arbeit Vf's über die HÜBL'sche Methode fordert die Kritik heraus. Zunächst entbehrt die Tabelle über die bisher ermittelten Jodzahlen der Vollständigkeit. Die in den letzten Jahren veröffentlichten Jodzahlen notorisch reiner Öle sind darin vernachlässigt. So zeigt z. B. reines Olivenöl eine zwischen 79 u. 89 schwankende Jodzahl (kalifornische Öle). Die Provenienz, das Alter, die Ranzigkeit des betr. Öles, Faktoren, welche erfahrungsgemäſs von groſsem Einflusse auf die Jodzahlen der Öle sind, werden ebensowenig

Art des Materials	Beobachter						Niedrigste Jodzahl		Höchste Jodzahl		Differenz zwischen niedrigster und höchster Jodzahl	
	v. Hübl	Moore	Schädler	Peters	Wilson	Verfasser	Vf.	Andere Beobachter	Vf.	Andere Beobachter	Vf.	Andere Beobachter
Leinöl	156—160	—	177—178	169	—	179—180	179	156	180	178	1	22
Hanföl	143	—	143—144	—	—	175	175	143	175	157	—	14
Mohnöl	135—137	134	134—135	139—141	—	139—143	139	134	143	141	4	7
Nufsöl	142—144	—	142—143	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Thran	—	—	125—140	—	—	(133)	—	—	—	—	—	—
Sesamöl	105—108	102,7	103—105	106,9—111,9	—	108—109	106	103	109	112	3	9
Cottonöl	105—108	108,7	—	—	—	110—115	110	105	115	108	5	3
Rohes Rüböl . . / Raffiniertes Rüböl	97—105	103,6	98—100	106,2	100,4—102,8	100—108 / 100—107	100	97	108	106	8	9
Arachisöl . . .	101—105	87,4	—	—	—	91,2—101,5	91,2	87,4	101,5	105	10,3	17,6
Aprikosenöl . .	99—102	—	100—102	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mandelöl . . .	97,5—98,9	98,1	82—83	97,9—98,8	—	—	—	—	—	—	—	—
Ricinusöl . . .	84—84,7	—	93—94	84,3	83,4	—	—	—	—	—	—	—
Olivenöl	81,6—84,5	—	82—83	80,6—84,2	78,5—84	79—84 (88)	79	79	84 (88)	84	5 (9)	5
Olivenkernöl . .	81,8	83	82									
Knochenöl . . . / Klauenfett . . .	66—70	—	66—68	—	70—70,7	59,1—81,7	59,1	66	81,7	70,7	22,7	4,7
Schweineschmalz .	57,6—60,0	—	59—60	—	57,1—60	—	—	—	—	—	—	—
Kunstbutter . .	55,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Palmfett . . .	50,4—52,4	—	51,5	—	51—52,4	—	—	—	—	—	—	—
Lorbeeröl . . .	49,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Talg	40	—	38—40	—	43,3—46,2	—	—	—	—	—	—	—
Wollschweifsfett .	36	—	36	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kakaobutter . .	34	—	34	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Muskatbutter . .	31	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Butterfett . . .	31	—	28—32	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kokusnufsöl . .	8,9	—	9—9,5	—	8,97—9,35	—	—	—	—	—	—	—

berücksichtigt wie der Gehalt an schleimigen Stoffen und Denaturierungsmitteln bei technischen Ölen, welche letztere durch ihre außerordentlich hohe Jodzahl diejenige z. B. von Olivenöl um 2—3% erhöhen. An eine endgiltige Festlegung der Grenzwerte für die Jodzahlen kann zur Zeit noch nicht gedacht werden. Es erscheint, abgesehen von trocknenden Ölen, bei dene der Praxis allgemein 50 u. mehr ccm Jodlsg. angewendet werden, als unnötig, allgemein 50, bezw. 60 ccm Jodlsg. anzuwenden, da bei nicht trocknenden Ölen der von BENEDIKT geforderte Jodüberschuſs von 30% genügt. Besondere Sorgfalt ist darauf zu verwenden, daſs die Abmessung der Jodlsg. zur Titerstellung u. zum Vers. bei genau gleicher Temperatur geschehe D. Ref.) (MTBerl. **9**. 81—100.) HEFELM.

Samuel J. Hinsdale, *Kolorimetrische Methode zur Bestimmung der Gallusgerbsäure u. Gallussäure in Rinden.* Die früher (**90**. II. 478) angegebene Methode zur Bestimmung des Tannins in Rinden durch Vergleichung der Färbung, die der Rindenauszug mit einer Lsg. von Ferricyankalium u. Eisenchlorid giebt, mit der von einer Lösung bekannten Gehaltes hervorgerufenen Färbung läſst sich auch zur Bestimmung der Gallussäure anwenden, indem man aus dem Auszug durch Alaun u. Gelatine das Tannin ausfällt u. das Filtrat kolorimetrisch mit der Eisenchloridferricyankaliumlösung prüft. Für die Ausführung werden die Einzelheiten angegeben. (ChN. **64**. 51—52.) BODLÄNDER.

L. Carré, *Über eine neue Methode der Bestimmung des Phenols.* Bei der üblichen Bestimmungsart des Phenols durch Überführung in Tribromphenol u. Zurückmessen des überschüssigen Broms, hängen die Ergebnisse von der Konzentration der Phenollösung ab, u. die Endreaktion ist bei Ggw. von viel Tribromphenol oft undeutlich. Von dem zweiten Übelstand frei ist die vom Vf. vorgeschlagene Methode, bei der das Phenol durch HNO_3 in Pikrinsäure übergeführt u. die Phenolmenge durch Vergleichung der Färbung mit derjenigen, die Phenollösungen bekannten Gehaltes bei gleicher Behandlung geben, bestimmt wird. Von der Menge des anwesenden Phenols ist auch diese Rk. abhängig, u. deshalb werden von dem zu untersuchenden Phenol 25 ccm zusammen mit je 25 ccm von verschiedenen Lsgg., die 0,1—5,0 g Phenol im Liter enthalten, auf Zusatz von je 5 ccm HNO_3 auf dem nämlichen Wasserbade 1—2 Stdn. erwärmt, und die erhaltenen Färbungen werden verglichen. Sind die zu untersuchenden Phenollsgg. zu konzentriert, so werden sie auf das Zehnfache verdünnt. Noch genauer kann man den Gehalt an Phenol ermitteln, wenn man die Fll. nach beendeter Rk. alkalisch macht und die alkal. Lsgg. im Kolorimeter vergleicht. — Sind viel teerige Bestandteile in der zu untersuchenden Lsg. enthalten, so zerstört man sie durch längere Erwärmung mit HNO_3. Ist A. zugegen, so verjagt man ihn ebenfalls durch Erwärmung, oder man verdünnt, um die Bildung von Äthylnitrit zu verhindern. (Cr. **113**. 139—41. [20/7.*].) BODLÄNDER.

H. O. G. Ellinger, *Optische Analyse von Butterfett.* Mittels des Oleorefraktometers von AMAGAT und JEAN (**89**. II. 943) hat der Vf. das Brechungsvermögen dänischer Butter in verschiedenen Jahreszeiten geprüft u. für Februar—Juni den Mittelwert 30½, für September—Oktober 27, für November 30½ u. für Dezember 33 in Skalenteilen des Oleorefraktometers erhalten. Die einzelnen Zahlen variieren von 23—37 oder nach Abzug zweier abnormer Werte von 23—35. Eine Margarine mit ½% Butterfett ergab die Ablenkung 8; davon konnte man also bis zu 45% der Naturbutter von der höchsten Ablenkung beimengen, ohne daſs die Ablenkung unter die niedrigste Grenze für Naturbutter ging. (Jpr. [2.] **44**. 157—59. Kopenhagen.) BODLÄNDER.

L. Paparelli, *Nachweis der Reinheit bei Olivenöl.* Vf. macht darauf aufmerksam, daſs viele Chemiker noch heute die Jodzahl 84,5 als Maximum für reines Olivenöl annehmen, während andere Autoren bis 88 hinaufgehende Jodzahlen gefunden haben

Gepreſste kalifornische Olivenöle ergaben die Maximaljodzahl 86,5, mit CS_2 extrahierte 86,6. Zwei Proben, welche die Zahlen 89,2—92,9 lieferten, möchte Vf. für verfälscht halten. (Auf Grund der Jodzahl allein ist ein Olivenöl nicht zu beanstanden, nachdem früher für reine kalifornische Öle als Maximum sogar 89 ermittelt wurde. D. Ref.) (RFa. **4.** 206. Berkeley. Univ.) HEFELM.

H. Paul, *Bestimmung des Caffeïns.* Als Extraktionsmittel für das Caffeïn versuchte Vf., Chlf. statt des A. anzuwenden. Es ergab sich, daſs bei weitem nicht das gesamte Caffeïn, oft nur die Hälfte, aus dem Gemische des Thees mit CaO oder MgO entzogen wurde. Bei dieser Gelegenheit stellte es sich heraus, daſs die Annahme, Caffeïn erleide beim Verreiben mit CaO eine Zers., irrtümlich ist. Zur Extraktion des Caffeïns ist daher sd. A. zu verwenden, welcher in einem Vers. 99,2% des gesamten Caffeïns entzog. Die zutreffendsten Zahlen werden erhalten, wenn man den Thee mit MgO statt mit CaO zur Extraktion vermischt. (PTr. 1891. Nr. 1083; RFa. **4.** 210—11.) HEFELMANN.

Nicolle, *Kritische Bemerkung über die Bestimmung des Tannins im Wein durch ammoniakalisches Bleiacetotartrat.* Ammoniakalisches Bleiacetotartrat schlägt nach ROOS, CUSSON und GIRAUD (**90.** I. 497) Tannin vollständig nieder aus seinen Lsgg., während die im Wein enthaltenen Mineralsalze, wie Tartrate, Sulfate etc., gel. bleiben sollen. Vf. beobachtete, daſs auch Phosphate mit diesem Reagens Ndd. geben, und daſs infolgedessen die genannte Methode bei normalen Weinen, ganz besonders aber bei mit Phosphaten geschönten Weinen falsche Resultate liefert. — Beiläufig macht Vf. die interessante Mitteilung, daſs an Stelle des Gipsens der Weine im Süden Frankreichs immer mehr die „*Phosphatage*“, Versetzen mit phosphorsaurem Ca, getreten ist, so daſs „phosphatierte“ Weine im Handel jetzt ebenso häufig vorkommen wie gegipste. (JPCh. [5.] **24.** 150—52. Lyon.) HEFELMANN.

Hugo Andres, *Zur Frage über die Bestimmung der Qualität im Handel befindlicher Sorten des Pfefferminzöles.* Zunächst hat Vf. im Verein mit BIEL versucht, durch Bestimmung von K., E., D., α_D u. des Lichtbrechungsindex Anhaltspunkte über die Qualität der Handelsöle zu gewinnen, es ergab sich jedoch, daſs auf Grund der physikalischen Eigenschaften nicht einmal Grenzzahlen festzulegen sind, weil dieselben gröſseren Schwankungen unterliegen. Etwas günstiger stellten sich die Resultate bei Bestimmung der v. HÜBL'schen Jodzahlen:

Ölsorten	nach 2 Stdn.	nach 4 Stdn.	nach 8 Stdn.	nach 12 Stdn.	nach 24 Stdn.
Ol. Menth. Anglican.	42,1	48,4	52,8	52,9	keine Veränderung
„ „ Amerikan.	64,4	66,6	69,8	72,3	„
„ „ Germanic.	63,5	65,2	67,3	69,7	69,9
„ „ Rossic	84,5	92,4	96,5	96,8	keine Veränderung

Aus vorstehenden Daten zieht Vf. den Schluſs, daſs die Jodzahl um so geringer ist, je reicher das Öl an Menthol ist; da aber letzteres die wirksame Substanz des Öles bildet, so kann nur die Menge desselben im Öle als Wertmesser dienen. (Die Red. der PRu. bemerkt hierzu, daſs gerade das an Menthol reichste Ol. Menth. pip. Japon. im Handel am niedrigsten bewertet wird. Wie E. DIETERICH schon früher bemerkte u. wie Ref. aus eigener Erfahrung bestätigen kann, leistet die HÜBL'sche Methode bei der Untersuchung äther. Öle, von groben Verfälschungen abgesehen, im allgemeinen sehr wenig.) Aus den zum Schlusse angeführten Verss. ergiebt sich, daſs eine Verfälschung des Pfefferminzöles mit Terpentinöl sich durch die erheblich erhöhte Jodzahl zu erkennen giebt (vergl. HIRSCHSOHN, **91.** I. 166). (PRu. **30.** 417 bis 420.) HEFELMANN.

Edm. Swoboda, *Über den Desinfektionswert von sogen. Carbolpulver.* Von sieben

untersuchten Carbolsäurepulvern österr. Fabriken enthielten drei gar kein Phenol, die übrigen vier von 2,3—5,2%. — *Zur Bestimmung der bromaddierenden Phenole* verfuhr Vf. wie folgt: 20 g Substanz werden mit 50 ccm 20%ig. KOH-Lsg. in einem Literkolben tüchtig durchgeschüttelt, nach 10—15 Min. langem Stehen auf 1 l aufgefüllt u. gut durchgemischt. Nach $^1/_2$—1 stünd. Stehen ist die Fl. klar, u. das Teeröl hat sich an der Oberfläche angesammelt. Man pipettiert 50 ccm der klaren Fl. u. titriert die zuerst ablaufenden 25 ccm nach der bekannten Methode von KOPPESCHAAR. (ChZ. **15**. 1041.) HEFELMANN.

Rowland Williams, *Über die Bestimmung der Menge der im Olein (Türkischrotöl) vorhandenen Fettkörper.* Von den drei Methoden zur Bestimmung des Fettgehaltes beruht die *volumetrische* darauf, daſs das Türkischrotöl durch HCl zersetzt wird u. daſs das Volum der ausgeschiedenen Fettsäuren u. des Fettes direkt an einer im Zersetzungsgefäſse angebrachten Skala abgelesen wird. Ein Haupteinwand gegen diese Methode ist, daſs das abgelesene Volum auf Gewicht reduziert werden muſs, u. daſs dafür kein einheitlicher Faktor angegeben werden kann, weil D. der ausgeschiedenen Fettsäuren sehr groſsen Schwankungen unterliegt, auch wenn nur reines Ricinusöl zur Bereitung des Türkischrotöles angewandt worden ist. Die Ergebnisse sind meist um 2—4% zu hoch.

Bei der von J. A. WILSON (**91**. I. 515) verbesserten Methode werden die abgeschiedenen fettigen Substanzen mit Ä. aus der wss. Lsg. aufgenommen, der Rückstand der äther. Lsg. wird in absol. A. gelöst, die Lsg. wird filtriert, der A. auf dem Wasserbade verjagt u. der Rückstand wird gewogen. Bei dem längeren Erhitzen auf dem Wasserbade treten aber Verluste durch Zers. ein, u. die Resultate sind aus diesem u. anderen Gründen zu niedrig.

Nach des Vfs. „Wachsmethode" wird das Türkischrotöl mit HCl u. Kochsalzlsg. u. einer der Menge des Türkischrotöles gleichen Menge gewogenen weiſsen Wachses erwärmt, bis alles geschmolzen ist. Man läſst abkühlen, u. dabei nimmt das Wachs die ausgeschiedenen fettigen Substanzen vollständig auf. Der Wachskuchen wird von der Fl. getrennt, erst mit Kochsalzlsg., darauf mit wenig k. W. abgewaschen, mit Flieſspapier möglichst getrocknet u. dann über H_2SO_4 bei gewöhnlicher Temperatur oder an der Luft bei höchstens 70° unter beständigem Schütteln völlig wasserfrei gemacht u. gewogen. Über die Ergebnisse der drei Methoden giebt folgende Tabelle Aufschluſs:

Selbst bereitete Proben	Gefunden nach der Wachsmethode	Gefunden nach der volumetrischen Methode	WILSON's Methode
Mit 50%	49,86	55,19	48,56
„ 61,36%	61,58	64,28	58,87
„ 70%	69,92	73,88	66,77
Zur Analyse erhaltene Proben	47,41	49,48	45,25
	67,92	72,22	65,85
	48,40	52,73	46,12
	44,44	47,10	43,10
	68,98	72,15	66,56
	49,50	52,35	47,70

(ChN. **64**. 15—16. Manchester.) BODLÄNDER.

J. A. Wilson, *Eine neue Methode zur Bestimmung des Rohrzuckers in der Seife.* Toilettenseifen enthalten zuweilen 20—30% Rohrzucker. Um denselben nachzuweisen, werden 10 g Seife in 150 ccm W. von 80° gelöst, die Lsg. wird mit gesättigter Magnesiumsulfatlsg. tropfenweise versetzt, bis alle Fettsäuren ausgefällt sind, es wird filtriert u. ausgewaschen, das Filtrat wird mit etwas HNO_3 versetzt, bis die

Rk. nur noch schwach alkalisch ist, u. auf 40 ccm eingedampft. Man läfst abkühlen, macht mit HNO_3 schwach sauer, fügt einige Tropfen Bleiessig hinzu, verdünnt auf 50 ccm u. mifst die Drehung im 200 mm-Rohre. Die Zahl der Grade der Drehung durch 2,66 dividiert, giebt die Anzahl der Gramme Rohrzucker in den 10 g Seife. Die anwesenden Salze u. das Glycerin üben einen zu vernachlässigenden Einflufs auf die Drehung aus. (ChN. **64.** 28—29.) BODLÄNDER.

Vizern u. **Cl. Nicolas**, *Bestimmung von Fetten in der Vaseline.* Nach Vff. begegnet man im Handel selten einer reinen Vaseline, besonders kommt sie mit Fetten gemischt vor. Da kaustische Alkalien ohne Einw. auf Vaseline, und auch die Verseifung der Fette durch die Ggw. der letzteren nicht beeinflufst wird, so gründen hierauf die Vff. ein titrimetrisches Verfahren zur Bestimmung des erwähnten Zusatzes. 10 g Vaseline werden in einer Porzellanschale mit 10 ccm einer 20%ig. alkoholischen Kalilsg. auf dem Wasserbade verseift und die Seife in 50 ccm neutralen A. eingetragen, welcher Phenolphtaleïn enthält. Hierbei entsteht eine rote Färbung, sobald der Gehalt an Fetten nicht zu grofs ist. Ist die Färbung jedoch ausgeblieben, so müssen 20 ccm alkoh. Kalilauge zur Verseifung verwendet werden. Man kocht die Lsg. der Seife in A. auf und titriert mit Normal-H_2SO_4 bis zum Verschwinden der Rotfärbung. Die Berechnung ist die gewöhnliche. (JPCh. [5.] **24.** 49—51. 15/7.) PROSKAUER.

B. Balli, *Ditartratanalyse für Weinhefe nach Methode Philips u. Co.* Ditartrat wird nach dieser Methode (**90.** II. 980) durch Neutralisation mit KOH oder NaOH als $K_2C_4H_4O_6(KNaC_4H_4O_6)$ in Lsg. gebracht, durch Filtrieren von den anderen Hefenbestandteilen getrennt, durch Essigsäure wieder ausgeschieden u. bestimmt. G. KÄMMER (ChZ. **9.** 235. 277) brachte dieses Verfahren schon 1885 in Vorschlag, neutralisierte das Ditartrat nur kalt, nicht bei Kochhitze. — Vf. fand nun, dafs das Verfahren für Hefe u. anderes unreines Material, für welches es allein bestimmt ist, unbrauchbar ist, weil die Methode nur teilweise von der Ggw. von l. u. unl. Carbonaten, sowie von Gips unabhängig ist, u. je nach dem Vorwalten der einen oder der anderen Verunreinigung zu hohe oder zu niedrige Resultate liefert. Letztere entstehen bei Ggw. von unl. Carbonaten, $CaCO_3$ u. von Gips, der sich in den Hefen gegipster Weine vorfindet; es bildet sich in beiden Fällen neutrales Ca-Tartrat, das meist von $K_2C_4H_4O_6$ in Lsg. gehalten wird u. erst beim Stehen u. Verd. ausfällt. Zu hohe Resultate verursacht K_2CO_3, ein ständiger Begleiter der Hefe; denn wird nach dem Neutralisieren mit KOH das Bitartrat durch Essigsäure wieder ausgefällt, so erhält man von letzterem mehr, als ursprünglich neutralisiert wurde, da das in der Hefe durch Einw. von K_2CO_3 auf $KHC_4H_4O_6$ entstandene $K_2C_4H_4O_6$ ebenfalls in Ditartrat verwandelt wird. Vf. sucht die durch Carbonate entstehenden Fehlerquellen durch nachstehende Modifikation des Verfahrens zu vermeiden.

1. *Eigentliche oder Hauptanalyse.* Durch sd. W. l. man den Weinstein u. setzt diesen der Einw. der Carbonate aus; der von K_2CO_3 angegriffene Teil wird ganz, der von $CaCO_3$ angegriffene zur Hälfte in $K_2C_4H_4O_6$ verwandelt:

$$2KHC_4H_4O_6 + K_2CO_3 = CO_2 + H_2O + 2K_2C_4H_4O_6$$
$$2KHC_4H_4O_6 + CaCO_3 = CO_2 + H_2O + CaC_4H_4O_6 + K_2C_4H_4O_6.$$

Durch Neutralisieren mit KOH oder NaOH führt man den „konstanten Weinstein“ in kalt l. neutrales $K_2C_4H_4O_6$ über. Durch Zusatz von Essigsäure erhält man im Nd. konstantes Ditartrat, + $^1/_2$ Verlust durch $CaCO_3$, + $^1/_1$ Verlust durch K_2CO_3.

2. *Korrektionsanalyse.* Bezweckt die Bestimmung des Verlustes an Ditartrat durch die Carbonate. Durch sd. W. wird der Weinstein gel., die Carbonate wirken wie bei 1 ein, u. der konstante, noch bleibende Weinstein scheidet sich beim Er-

kalten der nicht neutralisierten Lsg. aus. Das in der Lsg. verbleibende $K_2C_4H_4O_6$ wird mit Essigsäure als $KHC_4H_4O_6$ gefällt u. als solches bestimmt. Das Resultat zeigt an: (vgl. 1) $^1/_2$ Verlust durch $CaCO_3$ + Verlust durch K_2CO_3. Die Differenz der Resultate von 1—2 ergiebt das konstante Ditartrat, d. h. den in der Industrie durch einfache Krystallisation gewinnbaren Weinstein. — *Ausführung.* 1. 10 g fein gepulverte Hefe werden mit 100 ccm W. 10 Minuten lang gekocht, die Lsg. darauf heifs mit KOH- oder NaOH-Lsg. neutralisiert, auf 200 ccm verd. u. filtriert. 40 ccm Filtrat verdampft man darauf mit 2 g KCl bis auf 5 ccm, setzt langsam unter Rühren 2—3 ccm Eisessig, dann 100 ccm 90—95%ig. A. zu u. filtriert den kryst. Nd. nach $^1/_4$—$^1/_2$ Stde. ab. Man wäscht den Nd. mit A. oder 5%ig., mit Weinstein gesättigter KCl-Lsg. aus und titriert mit Halbnormallauge. Für das beim Verd. auf 200 ccm nicht berücksichtigte Volum des Proberückstandes zieht Vf. vom Resultate ab: (0,6—0,005 × gefund. % Bitartrat) $^1/_{20}$. — 2. A. Indirekte Korrektionsanalyse. — a. Bestimmung von $KHC_4H_4O_6$ + $K_2C_4H_4O_6$. 40 ccm der Lsg. 1 werden mit 1 g KCl auf 10 ccm eingedampft, mit 2—3 ccm Eisessig versetzt, der Nd. nach $^1/_2$—1 Stde. abfiltriert u. titriert. Korrektion für den Proberückstand wie bei 1. — b. Bestimmung von $KHC_4H_4O_6$. 40 ccm der Lsg. 1 werden mit 1 g KCl auf 10 ccm eingedampft, nach $^1/_2$—1 stünd. Stehen wird filtriert, wie bei a ausgewaschen und titriert. Die Differenz a—b giebt das in der Hefe enthaltene $K_2C_4H_4O_6$, in $KHC_4H_4O_6$ ausgedrückt, an. — B. Direkte Korrektionsanalyse. Der Hefeauszug ist eine alles $K_2C_4H_4O_6$ enthaltende, mit $KHC_4H_4O_6$ gesättigte Lsg. Wird in derselben durch Zers. des $K_2C_4H_4O_6$ mittels Essigsäure $KHC_4H_4O_6$ vermehrt, so mufs sich dieses Mehr, konstante Temperatur vorausgesetzt, ausscheiden. Der Nd. ist direkt die gesuchte Korrektion. Bedingung ist, dafs die Hefe mit $KHC_4H_4O_6$ gesättigt ist. 40 ccm der Lsg. 1 werden mit 2—3 ccm Eisessig versetzt, umgerührt, stehen gelassen über Nacht u. der ausgeschiedene Weinstein wie oben bestimmt. Resultate des umständlichen Verfahrens brauchbare. (ChZ. **15**. 989—91.) HEFELMANN.

G. König, *Die besten Methoden zur Untersuchung der Nahrungsmittel* (Forts. von **91**. II. 282). Verf. bespricht die Bestimmung des Aschegehaltes der Milch, den Nachweis von Konservierungsmitteln u. von Verfälschungen, um schliefslich zur Beurteilung der Milch überzugehen. In einem neuen Kapitel behandelt Vf. sodann die Analyse der Butter. (PRu. **30**. 369—75.) HEFELMANN.

G. König, *Die besten Methoden zur Untersuchung der Nahrungsmittel.* (Schlufs.) Nach einleitender Besprechung der Methoden von RÜDORFF u. DALICAN zur Bestimmung von F. und E. bei Fetten behandelt Verfasser die Analyse der Butter nach den erprobten Methoden der bayerischen Chemiker. (PRu. **30**. 385—91.) HEFELMANN.

Càrl Heyer, *Zur Handelsanalyse von Melasseschlempekohle.* Der Gesamt-K-Gehalt von Melasseschlempekohle wird häufig so bestimmt, dafs in einem Teile der wss. Lsg. derselben K_2SO_4 durch eine äquivalente Menge $BaCl_2$ in KCl umgewandelt und eine abgemessene Menge der vom $BaSO_4$ abfiltrierten Fl. mit $PtCl_4$-Lsg. auf dem Wasserbade verdampft wird. Zur KCl-Bestimmung wird meist die Schlempekohlelsg. direkt verwendet, indem ein Teil derselben mit HNO_3 neutralisiert und mittels Zehntel-$AgNO_3$-Lsg. titriert wird. Diese Verfahren liefern bei gut ausgeglühten Schlempekohlen zuverlässige Resultate, unrichtige dagegen bei ungenügend ausgeglühten Prodd., da diese noch reich an N, namentlich CN-Verbb. sind, welche sich erst beim anhaltenden Sieden mit W. in NH_4-Salze zers. So fand Vf. in einer Probe 1,75% N, entspr. 2,125% NH_3. An einer Reihe instruktiver Beleganalysen weist Vf. nach, zu welch verhängnisvollen Irrtümern die Vernachlässigung des N-Gehaltes schwach ausgeglühter Schlempekohlen bei der K- u. Cl-Best. führt. Es ist demnach durchaus erforderlich, zum mindesten zur Best. des Gesamt-K u. des KCl die Lsg. ein-

zudampfen u. den Rückstand durch nicht zu schwaches Glühen zu kalzinieren. Da die kalzinierte M. oft noch beträchtliche Mengen KCN enthält, so empfiehlt es sich, wenigstens für die Cl-Titration nach der Neutralisation durch HNO_3 erst aufzukochen u. dann nach dem Erkalten die Titration vorzunehmen. — Ebenso geboten ist obiges Verfahren bei Schlempekohlen mit l. S-Verbb., K_2S, KSCN etc. Beim Eindampfen u. Kalzinieren der Salze werden diese S-Verbb. teilweise in Sulfate übergeführt, u. die Zersetzung wird vollständig, wenn vor dem Ausfällen der SO_3 etwas HNO_3 oder Br-Wasser zugefügt wird. (ChZ. **15**. 915 u. 959—60.) HEFELMANN.

J. Pinette, *Zur Schuhwichseanalyse.* Vf. führt die von V. HÖLBLING (**88**. 430) angegebene Methode der Wichseanalyse mittels der RÖSE'schen Scheidebürette aus. 5 g Wichse werden in letzterer bei Ggw. von 100 ccm W. mit Ä.-PAe. ausgeschüttelt, beide Schichten abgelesen, das Fett durch Verdunsten von 25 ccm Ä.-PAe.-Extrakt ermittelt, die freie Säure (H_3PO_4 u. saure Phosphate) durch Titrieren eines Teiles der wss. Lsg. mit Zehntelnormal-NaOH, ebenfalls Extraktivstoffe u. Invertzucker, bestimmt. W. u. Asche werden besonders, Kohle aus der Differenz sämtlicher Bestandteile von 100 ermittelt. Bei der CaO-Bestimmung in Spodium haltigen Wichsen verfährt man am besten nach der von JONES (**91**. II. 280) modifizierten GLASER'schen Methode (**90**. I. 296). — Neuerdings kommen säurefreie Wichsen in den Handel, welche aus Fett (oder Mineralöl, d. Ref.), Melasse u. schwarzem, bituminösem Schiefer (Osnabrück) bestehen, z. B. 63,5% Melasse, 2,5% Fett u. 34% Schiefer mit 20% Bitumen. (ChZ. **15**. 917.) HEFELMANN.

Dohrmann, *Prüfung der Milch auf elektrischem Wege.* Ein elektrischer Strom wird durch eine Milchsäule von bestimmter Länge geschickt, die durch ein Glasrohr fliefst. Ein bei 10° gleichen Widerstand zeigender Draht ist nach Art der Mefsbrücken mit der Milchsäule verbunden, so dafs die Milch einen der Widerstände bildet. Ist der Milchwiderstand und der Parallelwiderstand gleich, so bleibt die Nadel eines Galvanometers in Ruhe; dies ist bei einer normalen Milch der Fall. Durch Ansäuerung verändert sich der Widerstand, durch Wässerung steigt er, da Wasser schlechter leitet. Bei Ausschlag der Nadel nach links ist die Milch sauer, nach rechts ist diese gewässert. Bei derartigen Apparaten fliefst nur ein Teil der Milch durch den Apparat, jedoch wird von jeder Kanne eine Probe automatisch genommen und diese durch einen kleinen Kühler auf 10° gekühlt. (Molk. Ztg. 1891. Nr. 2; VNa. **6**. 13.) PROSKAUER.

Th. Macfarlane, *Unsicherheit der Stallprobe.* Vf. hat Milchunterss. angestellt, welche die Ermittelung derjenigen je von 3 Kühen vertretenen Herden, die in dem Fett u. der Trockensubstanz ihrer Milch nach Abzug der Futterkosten den höchsten Geldwert erzeugen würden, anstrebten. Die Kühe wurden regelmäfsig gefüttert, regelmäfsig alle 12 Stunden gemolken und standen unter strenger Obhut. Infolgedessen war der Milchertrag bei den meisten Kühen ein nahezu gleichmäfsiger, während jedoch bei andern sehr erhebliche Abweichungen im Gehalte, und zwar am meisten beim Fett, auftraten. Trotz aller Sorge, die Kühe vor Störungen irgend welcher Art zu bewahren, müssen dieselben also doch unter unvermeidlichen, die Milchabsonderung umstimmenden Einflüssen gestanden haben. Derartige Einflüsse werden noch vielmehr überall da vorkommen, wo man sich aus wirtschaftlichen Gründen nicht an peinliche Gleichmäfsigkeit in Fütterung und Pflege binden und die Tiere nicht unter beständiger Überwachung stellen kann. Daher kann der Stallprobe unbedingte Beweiskraft nicht beigemessen werden, man müfste vielmehr im Milchhandel einen Mindestgehalt an Fett vorschreiben. (D. Molk. Ztg. 1891. Nr. 5. VNa. **6**. 14.) PROSK.

F. Regelsberger, *Zur Wertbestimmung des Aluminiums und seiner Legierungen.* Die vom Vf. jüngst (**91**. II. 282) angegebene abgekürzte Si-Bestimmung hat den Nachteil, dafs einerseits durch Verflüchtigen von SiH_4, andererseits durch Gelöst-

bleiben von SiO_2 Verluste eintreten, für welche sich keine Konstanten finden liefsen. Es wird daher folgendes Verfahren vorgeschlagen zur Ermittelung I. des Gehaltes des Al an *Gesamt-Si, sowie des oxydierbaren und des nicht oxydierbaren Si.* 4 g Metallschnitzel werden in mit Uhrglas bedeckter tiefer Porzellanschale mit 80 ccm starkem Königswasser versetzt, zuletzt noch erwärmt u. dann unter fortwährendem Sieden 30 ccm konz. H_2SO_4 zugegeben. Wenn keine Säuredämpfe mehr entweichen, giebt man vorsichtig 150—200 ccm hinzu u. filtriert ab. Der Nd. wird direkt im Pt-Tiegel geglüht u. gewogen: rohe Kieselsäure. Dann wird mit etwas HF abgeraucht, geglüht u. wieder gewogen. Differenz: SiO_2. Wenn der Rückstand nicht rein rot ist, wird mit einem Gemenge von HF u. etwas konz. HNO_3 abgeraucht u. geglüht u. gewogen. Differenz der beiden letzten Wägungen: Si. — II. *Ferroaluminium.* 1. *Al.* 5 g Substanz werden mit verd. H_2SO_4 in der Hitze gel., erhitzt, bis Säuredämpfe entweichen, dann mit W. verd. u. auf 300 ccm aufgefüllt. 100 ccm dieser Lsg. werden mit Bisulfit oder mit blankem Fe-Draht möglichst reduziert, mit Na_2CO_3 nahezu neutralisiert u. dann in eine sd. Mischung von 50 ccm 20%ig KOH-Lsg. u. 40 ccm (bei Reduktion mit Fe entsprechend mehr) KCN-Lsg. (8 g KCN) eingegossen. Man füllt nun auf 500 ccm auf, filtriert u. giebt 300 ccm in eine Porzellanschale, setzt nach u. nach konz. NH_4NO_3-Lsg. (15 g) zu u. kocht ca. $^1/_2$ Stde., bis die alk. Rk. fast verschwunden ist. Die gefällte Thonerde wird abfiltriert u., wie gewöhnlich, weiter behandelt. — Titrierung des Al führte zu keinem befriedigenden Resultate. — 2. *Fe.* Entweder in besonderer schwefelsaurer Lsg., ohne Abrauchen der H_2SO_4, oder in Lsg. 1 durch Titrieren mittels $KMnO_4$ bestimmt. — 3. *Mn.* Am besten in besonderer Lsg. nach VOLHARD, HAMPE etc. — 4. *Si.* Durch Glühen des in 1 erhaltenen Rückstandes erhält man meist ein Gemenge von Si, SiO_2 und Fe_2O_3, das durch Umschmelzen mit $KNaCO_3$ oder, wenn noch feucht, durch Sieden mit Alkali zu reinigen ist. — 5. *C.* Durch Oxydation von 5—10 g Substanz mit CrO_3 u. H_2SO_4 u. Wägen der gebildeten CO_2. — 6. *S.* Durch Lösen der Substanz in Königswasser. — 7. *P*, *Ti* u. dgl. wie bei Roheisenanalysen.

1. Zur *annähernden Al-Ermittelung* in Ferroaluminiumsorten, welche aus demselben Rohmaterial und nach demselben Verfahren hergestellt sind, kann die Bestimmung von D. mittels der JOLLY'schen Federwage dienen. Letztere habe eine genügend lange Stahlfeder für 15—20 g Substanz und einen Mafsstab mit Nonius u. Ablesevorrichtung. Graphitfreies Prod. hat bei gleichem Al-Gehalte eine höhere D. als graphithaltiges. — 2. *Bestimmung kleiner Mengen Al im Eisen und Stahl.* Geschieht am besten nach der KCN-Methode. Arbeitet man nach STEAD oder CARNOT, so führe man die Trennung von Al u. Fe nur einmal durch, trenne aber den erhaltenen Nd. nach der Lsg. in HCl durch Eingiefsen in sd. KOH-Lsg. — 3. *Al* u. *Cu.* Al-Bronze hat 5—12% Al und oft bis $2^1/_2$% Si. Bronze mit weniger als 3% Al ist fast kupferfarben, mit 3—4% rotgoldartig gefärbt, mit 5% schön goldgelb, mit 15% weifs mit rötlichem Stich. Al-Messing hat bis zu $3^1/_2$% Al; solches mit 40% Zn u. 2% Al ist sehr fest, solches mit 40% Zn u. 3% Al schon spröde, wird aber wieder sehr fest, wenn Zn auf 33—34% herabgedrückt wird. Beide Bronzen können durch Fe, Sn u. Pb, erstere durch Zn, verunreinigt sein. — Analyse. 1. *Si.* Man l. 3—5 g in Königswasser, bringt zur Trockne, nimmt mit HCl wieder auf u. raucht mit H_2SO_4 ab. — 2. *Sn* u. *Pb.* Man l. in HNO_3, raucht mit H_2SO_4 ab, schmelzt mit $NaKCO_3$, bringt mit HNO_3 zur Trockne, wägt SnO_2 u. SiO_2 als Rückstand u. bestimmt Pb im Filtrat. — 3. *Fe* u. *Al.* Im Hauptfiltrat fällt man Cu als CuS u. trennt im Filtrat Fe vom Al durch Eingiefsen in sd. KOH oder nach der KCN-Methode. Bei Ggw. von Zn fällt man zuerst Fe und Al zusammen mit Na-Acetat oder NH_3 u. trennt alsdann Fe u. Al, wie erwähnt. — 4. *Zn.* Im Filtrat von Fe und Al; vorteilhaft Fällung als Phosphat nach LÖSEKANN und MEYER (ChZ. **10**. 729. 1605; **15**. 81) oder Titrierung mit Ferrocyankalium. — 5. *Cu.* Als

Cu_2S oder elektrolytisch als Cu bestimmt. — 6. *Mn.* Wie üblich von Fe getrennt. — Bei der *Gehaltsermittelung aus D.* ist zu beachten, dafs Si D. erniedrigt, Fe, Pb, Zn, Sn u. Mn D. aber erhöhen, ferner ist die physik. Beschaffenheit zu berücksichtigen. Das Verfahren ist nur für die Technik anwendbar, auch da von untergeordneter Bedeutung. — *Vorkommen mehrerer Si-Modifikationen in den Al-Bronzen.* Hier gilt im wesentlichen das vom Vf. betreffs der Si-Modifikationen im Al Gesagte (S 600). Man dampft 3—5 g mit HNO_3 (D. 1,2) zur Sirupdicke, nimmt mit W. auf, filtriert, glüht u. wägt den Rückstand, behandelt mit HF, u. glüht u. wägt wieder: Differenz $= SiO_2$. Enthält der Rückstand noch Si, so wird mit HF und HNO_3 abgeraucht, geglüht u. gewogen. Differenz der beiden letzten Wägungen = Gehalt an graphitischem Si; der Rest ist Fe_2O_3. (ZAng. 1891. 442—46 u. 473—78.) HEFELMANN.

L. Aubry, *Über Methoden der Malzuntersuchung.* Vf. schlägt vor, die sogen. Wiener Methoden anzunehmen, welche die Zustimmung der Versammlung finden. (VBayr. 1891. [18/7.*]; ChZ. **15**. 1055.) HEFELMANN.

Holde, *Über die Methoden zur Untersuchung von Olivenöl auf Erdnufsöl.* Bei den vom Vf. vorgenommenen Prüfungen erwiesen sich die Löslichkeitsbestimmungen der aus dem Öle abgeschiedenen Fettsäuren in 90%ig. A. (Verfahren von MARIE, PETERS, SOUCHÈRE) zum Nachweise des Erdnufsöles als unzuverlässig, ebensowenig ergab das Verfahren des Pariser städtischen Laboratoriums sichere Resultate. Befriedigende Ergebnisse lieferte dagegen die Methode von RENARD. Während jedoch RENARD 10 g Öl zur Unters. nimmt, R. NASINI u. V. VILLAVECHIA bei Zusatz von 10% Arachisöl 20 g Öl verseifen, empfiehlt Vf., 40 g Öl in Arbeit zu nehmen. Die aus den Pb-Salzen durch HCl ausgeschiedenen Säuren sind so lange wiederholt aus 90%ig. A. umzukrystallisieren, bis der F. der Arachinsäure über 70° liegt. (Vergl. BENEDIKT, Unters. der Fette u. Wachsarten.) — Ausführliche Angaben sollen dieser vorläufigen Mitteil. folgen. (MTBerl. **9**. 105—7.) HEFELMANN.

Emil Nickel, *Über die Farbenreaktionen der porösen Thonwaren.* Der Eisengehalt poröser Thonwaren läfst sich leicht nachweisen, wenn man ein Gemisch von Ferrocyankaliumlsg. u. HCl in frischem Zustande auf das zu untersuchende Objekt giefst. Nach Mafsgabe des Fe-Gehaltes wird der Thon mehr oder minder blau gefärbt infolge der Bildung von Berlinerblau. Zum Nachweise des Fe-Gehaltes im gelben Sande übergiefst man eine Probe mit dem nämlichen Reagens u. wäscht mit Wasser aus. Die Sandkörner behalten ihre blaue Farbe. (ChZ. **15**. 1125—26.) HEFELMANN.

Alberti u. Hempel, *Die Bestimmung der anorganischen Bestandteile in Rohzuckerprodukten.* Die allgemein angewendete Sulfatmethode, welche darauf beruht, dafs man die Salze des Zuckers in Sulfate verwandelt und nach Abzug von $^1/_{10}$ des Befundes als Carbonate, Asche, berechnet, liefert zwar übereinstimmende Resultate, birgt aber infolge der Umrechnung der Sulfate auf Carbonate Fehler in sich, die namentlich bei den durch Sand u. andere mechanische Beimengungen verunreinigten Nachprodukte sehr erhebliche werden. Auch die Verfahren von v. LIPPMANN, von v. GROBERT und BOYER beurteilen Vff. nicht günstig, da CO_2 erst bei der Verbrennung erzeugt u. der Asche zugezählt wird, wodurch die organischen Bestandteile stets um ein Bedeutendes zu niedrig ausfallen. Vff. schlagen eine Verbrennung des Zuckers bei Ggw. von Quarz vor. Es tritt eine vollständige Veraschung, ohne Rückstand von Kohle, ein, u. es bilden sich bei dieser Verbrennung keine kohlensauren, sondern kieselsaure Salze aus den vorhandenen organisch sauren Salzen. Die vorhandenen Alkalisulfate u. -chloride werden bei Einhaltung der folgenden Ausführungsvorschriften nicht zers. Die Leistungen des Verfahrens prüften Vff. an beiläufig 220 Proben von ersten Prodd., Nachprodd. und Melassen verschiedenster Provenienz.

Ausführung. Ca. 6—7 g gröblich gemahlener Quarzsand (von TROMMSDORF,

Erfurt) werden in einem 25 ccm fassenden Pt-Schälchen geglüht und nach dem Erkalten mit dem Schälchen als Tara gewogen. Hierzu werden 5 g Zucker, auf einem Tarierblech abgewogen, gebracht u. alsdann die M. mit einem dünnen Pt-Draht gut durchgemischt. Den Pt-Tiegel bringt man in eine Pt-Muffel und erhitzt mit voller Flamme. Der Zucker verbrennt ruhig und ohne Schäumen in $^1/_2$—$1^1/_4$ Stdn. vollständig. Bei Melassen wägen Vff. 3 g im Schälchen ab, erwärmen nach dem Mischen kurze Zeit u. arbeiten mit kleiner Flamme, wie oben. Die M. ist weißgrau u. nur bei schlechten Nachprodd. etwas dunkler gefärbt. — Unter sich stimmen zwei Analysen sehr gut überein bei demselben Prod., besser noch als solche nach der Sulfatmethode. Beide Methoden mit einander verglichen, zeigen keine Übereinstimmung; die Resultate stehen in keinem bestimmten Verhältnisse zu einander u. die größten Abweichungen treten bei den sandigen Nachprodd. hervor. Besonders angestellte Verss. nach dem Quarzverfahren ergaben, daß die erhaltene Asche frei von CO_2 ist u. daß Alkalisulfate u. -chloride nur in ganz unerheblicher Weise (wenige Milligramm) zers. werden. Schließlich führten Vff. zum Beweise der Schärfe der Quarzmethode eine große Anzahl von Gesamtanalysen von Rohzuckerprodd. durch. Die Wasserbestimmung geht der Aschebestimmung voraus und erfolgt durch Trocknen der wie oben mit Quarz gemischten Proben im Dampftrockenschrank nach SCHWACKHÖFER (Bezugsquelle: STEFAN BAUMANN, Wien). — Vff. hoffen, daß die Quarzmethode mit als Basis für eine gerechtere Bewertung des Handelszuckers dienen wird, als wie dieselbe nach der üblichen Rendementsberechnung (Aschengehalt × 5) erfolgt. (ZAng. 1891. 486—92. Magdeburg. Labor. d. Vff.) HEFELMANN.

Fr. Benecke, *Nachweis von Roggenmehl im Weizenmehl.* Die äußeren Teile des Weizenkorns sind rein gelb, diejenigen des Roggenkorns aber schmutzig gelb oder grünlich gefärbt, weil die Glutenzellen der letzteren einen blauen Farbstoff enthalten. Behandelt man Roggenkleie mit Ä., so behält dieselbe länger als 6 Wochen die bemerkenswerte blaue, auch beim Erwärmen beständige Färbung. Behandelt man Roggenkleie mit Nelkenöl, so bleibt dieselbe ebenfalls wochenlang blau gefärbt, um nach Ablauf von 2 Monaten die Farbe nach und nach zu verlieren. Der genannte blaue Farbstoff entwickelt sich während des Reifens der Roggenkörner und ist vollständig vor Ablauf der Reife gebildet, so daß diejenigen Zellen, welche bis dahin ungefärbt sind, auch ungefärbt bleiben in einem fortgeschritteneren Stadium der Reife. Genannter blauer Farbstoff findet sich bei allen Roggenarten ohne Ausnahme. — Ausführung der Probe: Man zerkleinert das Korn so weit, daß alle Teilchen durch die Maschen eines Millimetersiebes gehen u. trennt in dem Sieb gut das Mehl von der Kleie. Letztere giebt man in einen Mörser, in welchem man dieselbe mehrmals mit Ä. behandelt, die Fl. dekantiert u. den Ä. schließlich durch Nelkenöl ersetzt, in welchem man die mikr. Beobachtung vornimmt bei einer Vergrößerung von höchstens 200 u. bei sehr starker Beleuchtung. Von 37 unters. Weizensorten gab nur Engrain ein wie bei Roggenkleie intensiv blau gefärbtes Gluten. Außer dieser Weizensorte geben auch gewisse Gerstevarietäten und einige gefärbte Maisarten die Blaufärbung des Glutens nach diesem Verfahren. — Bei Prüfung von Weizenmehl auf Roggenmehl giebt man in einen Kolben von 500—600 ccm 100 g des Mehles u. füllt den Kolben bis zu $^2/_3$ mit Chlf. Man verschließt nun den Kolben u. schüttelt kräftig um, damit das Mehl sich in der Fl. gleichmäßig verteile. Alsdann giebt man nochmals so viel Chlf. zu, daß nur noch wenige Kubikzentimeter Luft vorhanden sind, verschließt wieder und schüttelt kräftig durch. Die Fremdkörper setzen sich alsbald als schokoladenbrauner Nd. ab, während sich danach erst nach 24 Stunden ein weiterer Mehlniederschlag bildet. Bei Weizen oder Roggen setzen sich die Gluten haltigen Zellen vornehmlich am Boden ab. Bei minderwertigem Roggenmehl ist der Nd. dunkelolivegrün, während Weizen einen gelbbraunen Nd. liefert. (Für Unters. von Kleien leistet das Verfahren sehr gute Dienste; für Unters. von Mehlen deshalb

weniger, weil zumeist Verfälschungen von Roggenmehl mit Weizenmehl, auch mit Gerstenmehl, vorkommen, welche das Verfahren nicht entdecken läfst. D. Ref.) (LVSt,; JPCh. [5.] **24**. 179—81.) HEFELMANN.

T. Günther, *Zwei Formeln zur Beurteilung von Milchfälschung.* Die Formeln bezwecken, auf Grund der Analyse festzustellen, ob eine Milch gewässert oder entrahmt wurde oder ob beide Fälschungen nebeneinander vorgenommen wurden, und gleichzeitig, in welchem Grade die betr. Fälschungen statthatten. Zu Grunde gelegt wurden die ermittelten Trockensubstanz- u. Fettgehalte der Stall- u. Marktmilchproben, Bedeutet t_1 = Trockensubstanz in 100 g der Stallprobe, f_1 = $^0/_0$ Fett in 100 g der Stallprobe, t_2 u. f_2 = $^0/_0$ Trockensubstanz u. $^0/_0$ Fett bei der Marktprobe, ferner φ = $^0/_0$ Fett, welche 100 g Milch entzogen wurden, φ = $^0/_0$ W., welche 100 g der ganzen oder entrahmten Milch hinzugesetzt sind, so ist I. $\varphi = \frac{t_2 f_1 - t_1 f_2}{t_2 - f_2}$.

Trat keine Entrahmung u. kein Fettzusatz (z. B. bei Rahm) ein, so ist $\varphi = 0$, bei Zusatz von Fett wird φ negativ.

II. $w = \frac{10\,000\,(t_1-\varphi)}{t_2\,(100-\varphi)} - 100$, oder wenn $\varphi = 0_1$ ist:

$$w = \frac{100\,t_1}{t_2} - 100.$$

Formel II ergiebt mithin einen etwa stattgehabten Zusatz von W. — Die Ableitung der Formeln ergiebt sich wie folgt. Wird eine Milch nur mit W. gestreckt, so mufs das Verhältnis von Fett zu Trockensubstanz in der gestreckten Milch das gleiche sein, wie in der Stallprobe, mithin: $t_1 : f_1 = t_2 : f_2$. Hat aber Fettentzug stattgefunden, so drückt diejenige Zahl, welche sowohl von t_1 wie f_1 abgezogen, diese in das gleiche Verhältnis bringt, in dem $t_2 : f_1$ steht, diejenige Menge Fett in Gramm aus, welche 100 Tln. Stallprobenmilch entzogen wurden. Ist diese Zahl x, so ist:

$$t_1 - x : f_1 - x = t_2 : f_2 \quad \text{oder:}$$

$$x\,(t_2 - f_2) = t_2 f_1 - f_2 t_1; \quad x = \frac{t_2 f_1 - f_2 t_1}{t_2 - f_2} = \varphi \qquad \text{(I).}$$

Sind der Stallprobenmilch φ g Fett entzogen worden, so bleiben $100-\varphi$ g Milch mit $t_1-\varphi$ g Trockensubstanz, folglich eine Milch der Zus. übrig:

$$100-\varphi : t_1-\varphi = 100 : x; \quad x = \frac{100\,(t_1-\varphi)}{100-\varphi} = {}^0/_0 \text{ Trockensubstanz.}$$

Ohne Veränderung des Wassergehaltes wird $x = t_2$ sein, fällt aber x gröfser aus als t_2, so hat Wässerung, umgekehrt Wasserentzug stattgefunden. Der Zusatz von W. berechnet sich dann:

$$100 + x : \frac{100\,(t_1-\varphi)}{100-\varphi} = 100 : t_2, \quad \text{daraus:}$$

$$t_2 x = \frac{10\,000\,(t_1-\varphi)}{100-\varphi} - 100\,t_2 \quad \text{und} \quad x = \frac{10\,000\,(t_1-\varphi)}{t_2(100-\varphi)} - 100 = w \qquad \text{(II).}$$

Mit f gebildet, lautet die Formel für w einfacher:

$$w = \frac{10\,000\,(f_1-\varphi)}{f_2(100-\varphi)} - 100.$$

(ChZ. **15**. 960—61.) HEFELMANN.

H. Seger u. **Jul. Aron**, *Apparat zur schnellen Bestimmung des Kohlensäuregehaltes in Rauchgasen.* Figur 47. Das Gefäfs *a* fafst 100 ccm u. wird durch einen

Glasstopfen *b* geschlossen, der die kalibrierte Röhre *c* trägt. Der Glasstopfen besitzt zwei Bohrungen, durch welche bei geeigneter Stellung des Stopfens die Schläuche *e* u. *g* mit dem Inneren von *a* in Verb. treten können, während bei einer Drehung des Stopfens *a* von der äufseren Luft abgesperrt ist. Durch mehrmaliges Zusammendrücken des Gummisaugers *g* wird mittels *e*, welches mit dem Kamin in Verb. steht, das Gefäfs *a* mit Rauchgas gefüllt. Das kalibrierte Rohr *c* wird bis *f* mit Natronlauge von D. 1,25 gefüllt. Wäre in *a* nur CO_2-freie Luft enthalten, so würde beim Öffnen des Glashahnes nur so viel Natronlauge abtropfen können, dafs der Flüssigkeitsspiegel in *c* bis zum Nullpunkte der Skala sinkt. Da aber durch die Natronlauge ein Teil des Gases in *a*, die CO_2, absorbiert wird, so kann mehr Natronlauge abtropfen, bis alle CO_2 absorbiert ist, was durch Schütteln mittels einer nicht gezeichneten hölzernen Handhabe geschieht. Die Menge der CO_2 in Prozenten kann direkt an der Skala abgelesen werden. Der Apparat ist von dem Laboratorium für Thonindustrie der Vff. zu beziehen. (Th. **15**. 539—40.) Bodl.

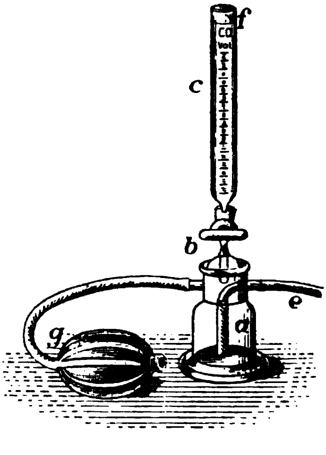


Fig. 47.

Technische Chemie.

L. Medicus, *Die chemische Zusammensetzung des Wassers in Beziehung zu den einzelnen Industriezweigen. Brauwasser* darf nur wenig organische Stoffe u. keine Fermente enthalten, da diese Fäulnis u. Schimmelbildung bei der Gerste nach sich ziehen. Im allgemeinen hat ein Brauwasser den Anforderungen, welche man an ein gutes Trinkwasser stellt, auch in bakteriologischer Beziehung zu entsprechen. H_2S soll Hefe u. Kleber zur Fäulnis disponiert machen u. die diastatische Kraft des Malzes verringern. $CaCl_2$ u. $MgCl_2$ hindern den Keimungsprozefs. Normale Mengen Alkalisalze sind unschädlich; hoher NaCl-Gehalt vermindert die Extraktausbeute u. hemmt beim Keimen die Entwickelung des Wurzelkeimes, fördert indes diejenige des Blattkeimes. Mg-Salze u. Fe sind bedenklich; hoher Ca-Gehalt verlangsamt den Weichprozefs. Weiches W. entzieht mehr Extraktivstoffe. $CaSO_4$ begünstigt die Klärung der Würze, entzieht aber P_2O_5 u. vermindert die Extraktivstoffe. — *Brennereiwasser* soll vor allem möglichst frei von organischen Stoffen sein. Grofse Mengen Ca- u. Mg-Salze beeinträchtigen die Malz- u. Maischbereitung, $CaSO_4$ ist der Gärung hinderlich, $CaCl_2$ u. $MgCl_2$ endlich hemmen den Keimprozefs. — Die *Likörfabrikation* erheischt weiches W. — Die *Stärkefabrikation* verlangt reines, klares u. farbloses W. Geringer NaCl-Gehalt ist erwünscht; Bicarbonate sind beim Einquellen schädlich; Fe- u. Al-Verbb. geben graue Stärke. Fermente u. Spaltpilze sind vor allem schädlich. — In der *Papierfabrikation* sind Fe-haltige u. zu harte Wässer, in der *Cellulosefabrikation* Fe-haltige u. zur Algenbildung geneigte Wässer zu beanstanden. — *Gerbereiwasser* sei möglichst frei von organischen Substanzen u. Bicarbonaten, welche schwellend wirken. Cl-haltiges W. giebt leichtes Leder, die Häute gerben schwer u. es sind mehr Sätze erforderlich. — W. für *Bleicherei, Druckerei und Färberei* sei völlig klar, farblos u. frei von Fe. Hartes W. ist unter Umständen nachteilig, in der Türkischrotfärberei dagegen vorteilhaft, ebenso bei der Darst. der Rohseide. Die Färbung dieser Seiden ist wegen des mechanisch eingeschlossenen CaO

bedenklich. — W. zum Schmelzen von *Wachs* sei Fe-frei. — W. für die *Kalk- und Mörtelbereitung* enthalte wenig Chloride u. Sulfate, da diese das Austrocknen und Krystallisieren im Mauerbewurfe verhindern. (VBayr. 1891. [17. 18/7.*] Augsburg; PCH. **32**. 467—68.) HEFELMANN.

Lauth u. **Dutailly**, *Seladonporzellan*. Diese bläulichgrüne Glasur ist durch Fe gefärbt u. wird in reduzierendem Feuer dargestellt. Alkalische Glasuren sind wegen ihrer leichteren Oxydierbarkeit minder vorteilhaft als MgO- u. CaO-haltige. Phosphate, Borate u. SnO_2 geben keine guten Resultate. Die beste Zus. ist folgende: 35 roter, kalzinierter Thon, 50 Sand, 22 CaF_2. (Sprechsal **24**. 430; ChZ. **15**. Rep. 211.) HEFELMANN.

M. Mansfeld, *Über Kognak*. Die neue österr. Pharmakopöe stellt nicht erfüllbare Forderungen an die Beschaffenheit des Kognaks. So könne derselbe keine neutrale Rk. haben, die D. nicht 0,92—0,925% betragen, da der Kognak mit 45% Gewichtsprozent A., selbst wenn er ganz frei von Extraktivstoffen wäre, immer noch eine D. von 0,9292 besitzen müſste. Nach FRESENIUS (**90**. II. 283) und SELL (**90**. II. 637) fanden sich Dichten bis über 0,94 u. A. bis zu 40 Gewichtsprozent herab. Analysen echter Kognaksorten gaben folgende Resultate:

		D.	Alkohol Vol.-%	Extrakt %	Essigsäure %	Asche %	Fuselgehalt
Aus Wiener Apotheken	I	0,9400	49,74	1,45	0,04	0,015	3,9 } Steighöhe des Chlf. (Basis 4,05)
	II	0,9423	48,90	1,82	0,04	0,03	3,7
	III	0,9354	52,95	1,98	0,036	0,016	3,55
	IV	0,9436	49,00	2,07	0,036	0,029	3,56
	V	0,9520	42,36	1,02	0,04	0,015	3,85
La croix rouge .		0,9428	48,12	0,26	0,032	0,008	
BERGER, VOLK u. Co.		0,9212	58,86	1,46	0,029	0,002	

(ZÖA. 1891. Nr. 2 u. 3; VNa. **6**. 79—80. Vortrag. Allgem. Österr. Apoth.-Ver.) PROSK.

Wittelshöfer, *Vergleichende Versuche über die Anwendung der Fluſssäure und des schwefligsauren Kalkes*. Veranlaſst durch die bei den Verhandlungen des Märk. Brennereiverwaltervereines erfolgte Besprechung der Wirk. der Fluſssäure u. des Calciumsulfits (**91**. II. 440) veröffentlicht Vf. die mit diesen beiden Antisepticis erlangten Versuchszahlen. Dieselben führen zu dem Schlusse, daſs die Fluſssäure so stark antiseptisch wirkt u. ihre Wirk. so weit ausdehnt, daſs nach MAERCKER die Anstellung von Parallelverss. ausgeschlossen ist. Die desinfizierende Wirk. des Calciumsulfits ist ebenfalls bekannt; dasselbe wirkt stark säurehemmend. Bei gleichzeitigem Wirken von Fluſssäure u. letzterem wird die Wirk. beider nicht aufgehoben. (ZSp. **14**. 213. 22/7.) PROSKAUER.)

Lietzow, *Vergleichende Versuche über die Anwendung der Fluſssäure und des schwefligsauren Kalkes*. Auf die Notiz von WITTELSHÖFER (s. vorstehendes Referat) teilt Vf. mit, daſs die Brennerei in Tuckelhausen unter den ungünstigsten Verhältnissen arbeite und früher, vor Einführung des Fluſssäureverfahrens, in der reifen Maische einen Säuregehalt von 1,9 mit entsprechend ungünstiger Vergärung beobachtet habe. Hefewechsel u. sonstige Verss. zur Aufbesserung des Betriebes waren erfolglos. Erst durch die Anwendung der Fluſssäure ist ein bedeutender Erfolg erzielt worden, welcher beim Calciumsulfit zwar auch, aber nicht in solchem Maſse, vorhanden war. (ZSp. **14**. 222. 27/7.) PROSKAUER.

Dioscoride Vitali, *Der Zustand der Schwefelsäure in den gegipsten Weinen*. Um nachzuweisen, daſs sich in einem Weine gelöste Disulfate befinden, setzt man demselben frisch gefälltes u. noch feuchtes oder trockenes, aber sehr fein gepul-

vertes Chinidin zu, schüttelt tüchtig um u. erwärmt einige Augenblicke auf 50 bis 60°. Wenn die Fl. nichts mehr davon auflöst, wird filtriert, worauf man auf drei Volume des ursprünglichen Weines zwei Volume Chlf. u. so viel absoluten A. hinzufügt, daſs eine klare Lsg. entsteht. Schlieſslich setzt man W. hinzu, wodurch natürlich das Chlf., vermehrt durch ein gewisses Vol. A., sich wieder abscheidet. Die Chlf.-Schicht enthält Chinidinsulfat, wenn in dem ursprünglichen Weine Disulfate vorhanden waren. Sobald dieselbe klar geworden ist, wird sie von der wss. Schicht getrennt u. mehrmals filtriert, um sie von kleinen Wassertröpfchen zu befreien. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade eingedampft u. der Rückstand mit wasserfreiem A. oder besser mit einem Gemenge von diesem u. reinem, wasserfreien Chlf. behandelt. Man dampft zur Trockne ein, nimmt den Rückstand mit etwas verd. HCl auf, filtriert nochmals, wenn die Fl. nicht ganz klar ist, u. setzt dem Filtrate $BaCl_2$ zu. Eine eintretende Trübung ist ein sicherer Beweis, daſs in der untersuchten Fl. saure Sulfate waren. Wiederholte Verss. haben dem Vf. gezeigt, daſs bei genauem Arbeiten, wenn wirklich A. u. Chlf., mit welchen man den Verdampfungsrückstand aufnimmt, wasserfrei waren, nicht die geringste Spur von anorganischen neutralen Sulfaten mit übergeht, die neben den sauren Sulfaten in der ursprünglichen Fl. vielleicht vorhanden waren. (Or. **14**. 145—63. Mai.) SACHSSE.

A. Bornträger, *Die Untersuchung des käuflichen Kupfersulfates, das zur Bekämpfung der Peronospora viticola dient.* Vf. macht auf die Notwendigkeit aufmerksam, das Salz der Analyse zu unterwerfen, um sich von der Reinheit desselben zu überzeugen. (Or. **14**. 201—3. Juni.) SACHSSE.

E. Wolf, *Aschengehalt des Rebstockes.* Bei wiederholten Analysen des Aschengehaltes in verschiedenen Teilen des Rebstockes wurden folgende Zahlen gefunden:

	Beeren	Holz	Trester	Samen
Wasser	830,3	550,0	650,0	630,0
Stickstoff	1,7	4,1	—	5,6
Asche	8,8	12,7	36,7	21,2
Kali	5,0	4,1	17,2	10,9
Natron	0,1	1,3	0,2	0,8
Kalk	1,0	4,0	4,0	2,7
Magnesia	0,4	0,7	1,5	0,7
Phosphorsäure	1,4	1,4	4,6	1,8
Schwefelsäure	0,5	0,5	1,8	1,7
Kieselsäure	0,3	0,3	3,8	0,8
Chlor	0,1	0,1	0,2	0,3

(Allgem. Weinzeitung. 1891. 54; VNa. **6**. 62.) PROSKAUER.

G. Papasogli, *Nitrobenzol als Insekten tötendes Mittel.* Vf. hat schon früher mehrfach das Nitrobenzol zu diesem Zwecke empfohlen, indem er nachwies, daſs Insekten in einer Luft, welche geringe Mengen Nitrobenzol enthielt, sehr rasch abstarben. Er teilt jetzt weitere Verss. mit, die mit Insekteneiern (Seidenraupe und Fliege) angestellt wurden u. darthun, daſs diese Eier sich nicht mehr entwickeln, nachdem sie einige Tage unter Glasglocken zusammen mit einigen mg Nitrobenzol aufbewahrt sind. Diese Resultate veranlaſsten den Vf. zu der Prüfung, ob sich Nitrobenzol auch gegen die Phylloxera anwenden lasse. Das Erdreich zers. Nitrobenzol nur langsam, in einigen Bodenarten hielt sich der Geruch monatelang. Man mischt die Erde in der Umgebung des Weinstockes mit einem Gemenge von 900 Tln. W., 50 Tln. Nitrobenzol u. 50 Tln. Schwefelsäure. Schädliche Einw. auf den Weinstock lieſs sich in den verschiedenen Jahren, seitdem diese Unterss. in Angriff genommen wurden, nicht beobachten, dagegen sind bereits günstige Erfahrungen in

bezug auf die Vernichtung der Phylloxera gewonnen worden, doch sollen die Beobachtungen fortgesetzt werden. Ein Gemisch von 50 Tln. Nitrobenzol, 150 Tln. Amylalkohol u. 100 Tln. Kaliseife giebt eine durchsichtige Fl., welche, zu W. in dem Verhältnisse von 5—10% zugesetzt, ein sicheres Mittel ist, um die oberirdischen Teile der Pflanze vor Parasiten u. Insekten zu schützen, ohne dafs die ersteren Schaden leiden. (Or. **14.** 192—98. Juni.) SACHSSE.

C. Mestre, *Das Gipsen des Weines, sowie die Folgen der Verwendung von Antifermentativmitteln.* Der Einflufs des wiederholten Schwefelns u. des Zusatzes gärungswidriger Mittel mit einem Gehalt an SO_2 auf die Menge der Sulfate ist sicher festgestellt. Die Schwefelung vermehrt die Sulfate nicht so stark, als die Lsgg. von SO_2. Die Umwandlung der letzteren in H_2SO_4 ist in leeren Gefäfsen eine vollkommenere u. schnellere, als in vollen. In diesem Falle ist die antifermentative Kraft bedeutend geschwächt, wobei neben der Vermehrung der Sulfatmenge auch eine Veränderung des Prod. eintreten kann. Daher mufs man besonders bei Weifsweinen die Fässer immer vollgefüllt aufbewahren. (L'Union pharm.; ZNH. **5.** 139. Juli.) PROSKAUER.

H. Roettger, *Über die Absorption von Traubenzucker durch Tierkohle bei Weinen.* Nach Versuchen des Vfs. bestätigen sich die von J. H. VOGEL gemachten Angaben nicht. — Über *das Vorkommen von Salicylsäure* in Rebteilen liegen weitere Beobachtungen nicht vor. (VBayr. 1891. [17/7.*]; ChZ. **15.** 1053.) HEFELM.

J. H. Vogel, *Beiträge zur Analyse südländischer, speziell portugiesischer Weine.* Vf. referiert über den Bericht der portugiesischen Weinuntersuchungskommission, betreffend die auf den Ausstellungen in Lissabon (1884), Berlin (1888) u. Paris (1889) ausgestellten portugiesischen Weine. Auf Grund des 2269 Proben umfassenden Analysenmateriales hat sich Vf. der Mühe unterzogen, für jeden einzelnen Bezirk die Durchschnittswerte der einzelnen Bestandteile, sowie die Maximal- u. Minimalzahlen letzterer zu berechnen. Die Zahlen diskutiert Vf. unter Anlehnung an die Vorschriften u. Beschlüsse der 1884er deutschen Weinkommission. Hervorgehoben sei, dafs wirkliche portugiesische Rotweine im Minimum 2% Extrakt liefern, dafs ferner die Weine fast durchweg einen auffallend hohen Gehalt an flüchtigen Säuren zeigen, u. dafs endlich gegipste Weine in Portugal im allgemeinen so gut wie nicht vorkommen. — Die mittlere Zus. der Weine der wichtigsten Distrikte ist folgende (ber. auf Gramm in 100 ccm):

	Rotwein					Weifswein			
	Collares	Azeitao	Arruda	Vallada	Santarem	Bucellas	Alcobaça	Setubal	Santarem
D.	0,9935	0,9938	0,9934	0,9955	0,9912	0,9929	0,9985	0,9946	0,9901
Alkohol . . .	9,10	10,02	10,88	10,40	11,21	9,92	10,79	11,21	12,57
Zucker . . .	0,12	0,17	0,18	0,16	0,07	Sp.	0,40	0,76	0,48
Gerbstoff . . .	0,08	0,10	0,04	0,11	0,08	0,04	0,11	0,10	0,05
Extrakt . . .	2,48	2,91	2,89	3,29	2,65	2,74	2,91	3,17	2,57
Weinstein . .	0,10	0,10	0,06	0,11	0,08	0,11	0,03	0,09	0,77
Gesamtsäure .	0,64	0,69	0,57	0,64	0,69	0,58	0,61	0,66	0,55
Flüchtige Säure	0,13	0,16	0,10	0,10	0,13	0,09	0,15	0,15	0,12
Gesamtasche .	0,24	0,25	0,23	0,33	0,26	0,25	0,26	0,25	0,28
K_2SO_4	0,03	0,06	0,07	0,12	0,04	0,06	0,04	0,06	0,07
P_2O_5	0,04	0,03	0,02	0,04	0,04	0,03	—	0,03	0,06

Als niedrigster Extraktgehalt wurde 1,652 g in 100 ccm ermittelt, eine Zahl,

welche noch über der Minimalmenge 1,5 g für Naturweine der deutschen Kommission liegt. (ZAng. 1891. 480—86. [6.] Coimbra.) HEFELMANN.

C. J. Lintner, *Das Vorkommen von Isomaltose im Biere u. in der Würze.* Vf. hat aus dem Biere u. aus der Würze ein Osazon von denselben Eigenschaften wie das von FISCHER (**91.** I. 532) entdeckte Osazon der Isomaltose abscheiden können. Die durch Umkrystallisieren gereinigte Substanz bestand aus ungemein feinen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten dottergelben Nädelchen, welche beim Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum sich orangerot färbten u. nach weiterem Trocknen bei 100° zu einem dunkelgelben Pulver zerreiblich waren. Das Osazon beginnt bei 138—140° zu sintern und schm. bei 150—153°. Das sind genau die Eigenschaften, welche FISCHER an seinem synthetisch dargestellten Isomaltosazon beobachtet hat. Auch die N-Bestimmung war mit der Formel $C_{24}H_{32}N_4O_9$ in Übereinstimmung. Von dem Maltosazon unterscheidet sich das Isomaltosazon durch seine Löslichkeit in W. u. A., ferner durch die Art zu krystallisieren u. den F. Zum Nachweise, daſs die Isomaltose ein Prod. des Maischprozesses ist und nicht etwa nachträglich durch eine hydrolysierende Wirkung der Hefe bei der Nachgärung entstanden ist, wurde das Isomaltosazon auch aus Würze dargestellt. Die Isomaltose erscheint somit als ein Prod. des Maischprozesses. (ZBr. **14.** 281—83. 7/8.) SACHSSE.

E. Prior, *Über die Säuren im Biere und deren Bestimmung.* Die Säuren, welche die saure Rk. des von CO_2 befreiten Bieres ausmachen, sind im wesentlichen Milchsäure, Phosphorsäure (in Form saurer Phosphate) u. Essigsäure. Eine scharfe Trennung der nichtflüchtigen Säuren ist bisher noch nicht gelungen. — Für P_2O_5 empfiehlt als Indikator W. FRESENIUS, Phenolphtaleïn statt Lackmuspapier anzuwenden. Bei der Dest. flüchtiger Säuren ist nach BORGMANN ein Zusatz von Phosphorsäure nur bei Verwendung eines leicht Alkali abgebenden weichen Glases vonnöten. (VBayr. 1891. [17/7.*]; ChZ. **15.** 1053.) HEFELMANN.

Patente.

Adolf Sommer, Berkeley, V. St. A. *Darstellung von neutralen trocknenden Anstrichölen.* Thrane, Chlorschwefel und Kohlenwasserstoffe, wie Petroleum, Benzin werden in möglichst kaltem Zustande miteinander gemischt, u. nach erfolgter Sulfochlorierung wird das Öl von den während der Rk. gebildeten Säuren befreit. Zu diesem Zwecke wird zunächst trockene Luft durch dasselbe geblasen, bis keine Salzsäuredämpfe mehr entweichen, u. darauf Terpentinöl zu dem Präparate hinzugesetzt. Zuletzt wird noch, besonders wenn ein schnell trocknendes Präparat erhalten werden soll, demselben eine in Leinöl gelöste Manganseife beigemischt. (Pbl. **12.** 539. DRP. 57197. 5/9. 90.)

J. Roos, Frankfurt a. M., *Darstellung eines verseifbaren hellfarbigen Produktes aus dunkelbraunem Wollfett.* Mittels des neuen Verfahrens wird aus dem käuflichen dunkelbraunen Wollfett ein gelblichweiſses Fettprod. gewonnen, welches für sich oder im Gemisch mit anderen Fetten zur Herstellung heller Sorten Seife benutzt werden kann. Man führt das Wollfett mit Hilfe von siedendem W. und Sodalsg. in eine Emulsion über, um es nach Absicht des Erfinders unvollständig zu verseifen, läſst die Fl. nach Verd. mit viel W. sich absetzen, entfernt die an der Oberfläche sich ansammelnde Schicht von nicht verseifbaren Cholesterinen u. versetzt die verbleibende seifige Emulsion mit verd. Säure, worauf das zu gewinnende Fettprod. sich abscheidet. Die Cholesterine können zur Fabrikation von Wachs verwendet werden. (Pbl. **12.** 436. DRP. 56868. 5/8. 90.)

Schluſs der Redaktion: den 8. Sept. 1891.

Chemisches Central-Blatt.

1891 Band II. No. 14. 30. September.

Allgemeine und physikalische Chemie.

J. Swinburne, *Einige Punkte in der Elektrolyse.* Die Arbeit enthält einige theoretische Bemerkungen über die Definition einer „elektromotorischen Kraft“ oder „Potentialdifferenz“, unter welchem Begriff am klarsten die Arbeit zu verstehen ist, welcher es zum Transporte der Elektrizitätsmenge 1 von einem der beiden Punkte, um deren Potentialdifferenz es sich handelt, zum anderen bedarf. (PMg. [5.] **32.** 1—9. Juli.) NERNST.

Spencer U. Pickering, *Konsequenzen aus der Theorie der Dissociation in Ionen.* Es wird der Vers. gemacht, die thermochemischen Konsequenzen der Theorie von ARRHENIUS zu entwickeln; da die Arbeit aber offenbar ohne Kenntnis der früheren diesbezüglichen Unterss. verfaſst ist, u. Verwechslungen von Begriffen, wie „chemische Affinität“ u. „freie Energie“, fortwährend unterlaufen, so sieht sich Ref. auſser Stande, die Ansichten des Vf's. in einem kurzen Referat wiederzugeben. (PMg. [5.] **32.** 20—27. Juli.) NERNST.

Oskar Liebreich, *Dritte Abhandlung über den toten Raum bei chemischen Reaktionen.* Dieselbe enthält die Beschreibung einer Anzahl physikalischer Versuche, durch welche Vf. eine besondere Widerstandsfähigkeit der Flüssigkeitsoberfläche beweisen zu können glaubt; sie wurden in mannigfach variierter Weise und mit verschiedenen Fll. groſsenteils in der Weise angestellt, daſs die Einw. auf die freie Oberfläche von Innen her durch Aufsteigen eines Schwimmers (z. B. eines kartesianischen Tauchers) erfolgte, oder daſs anstatt starre Körper die Ausbreitung einer gefärbten Fl. beobachtet wurde, welche in eine zweite unter Erhaltung der freien Oberfläche, d. h. ohne Niveauänderung einströmte. Wegen der Ausführung muſs auf die zahlreichen Zeichnungen des Originals verwiesen werden. Die Schluſsfolgerung, zu der Vf. gelangt, besteht darin, daſs die Flüssigkeitsoberfläche einem gegen dieselbe sich bewegenden festen oder flüssigen Körper einen ähnlichen Widerstand entgegensetzt wie eine feste Wand, und daſs also in der Nähe der Oberfläche eine verminderte Beweglichkeit der Flüssigkeitsteilchen stattfindet, wie es in der Nähe einer festen Wand der Fall ist. Aus dieser Behinderung der Beweglichkeit der Moleküle sollen sich nach Vf. die Erscheinungen erklären, welche er unter der Bezeichnung „Auftreten toter Räume bei chemischen Rkk.“ beschrieben hat (**89.** I. 775; **91.** I. 303. (ZP. **8.** 83—104. 3/7. Berlin.) NERNST.

Spencer U. Pickering, *Über einige Einwände gegen die Arbeit über Schwefelsäurelösungen.* Vf. sucht die Ergebnisse der sogenannten „Hydrattheorie“ gegen eine Anzahl Einwände zu verteidigen, die von ARMSTRONG, RÜCKER, MORLEY u. a. dagegen erhoben wurden (vgl. **91.** II. 241). (ChN. **64.** 1—2. Juli.) NERNST.

Nic. Teclu, *Zur Kennzeichnung der Flamme.* Die Beobachtungen Vf's. knüpfen an Versuche mit dem HEUMANN'schen Leuchtgasexplosionsapparate (Anleitung zum Experimentieren etc. S. 413. Fig. 253) an. Entzündet man nämlich die Flamme des Leuchtgases an der Mündung des Gasausströmungsrohres, stellt gleichzeitig den Gaszufluſs ab u. schlieſst endlich den dritten Hals der WOULFE'schen Flasche, so wird die gelbleuchtende Flamme momentan gröſser, bald aber kleiner, wobei die Gelb-

färbung nach u. nach in eine Blaufärbuug übergeht. Es bildet sich in der Flamme ein sich mit steigernder Raschheit verkleinernder grünlicher Kegel, der sich plötzlich in der Röhre umstülpt und als gesonderte Flamme erscheint, welche der Flasche zueilt u. das Leuchtgasluftgemisch zur Explosion bringt. Eine Leuchtgasflamme kann sich also durch Zutritt von O aus der atmosphärischen Luft unter geeigneten Umständen in zwei Flammen spalten, von denen die eine an ihrer ursprünglichen Stelle fortbrennt, während sich die andere abwärts bewegt. — Als Demonstrationsapparat benutzt Vf. statt des Heumann'schen einen Literkolben mit zwei Hälsen, durch welche das Gas mittels langer Glasröhren zu-, bezw. abgeleitet wird. Zündet man die Flamme am Ausströmungsrohr nach einiger Zeit an und sperrt den Leuchtgaszuflufs ab, so spaltet sich die Flamme, wie oben erwähnt. Leitet man nun im Augenblicke der Flammenspaltung Luft in den Apparat, so senkt sich die zur Explosion führende Flamme mit vermehrter Schnelligkeit; leitet man dagegen kurz nach der Flammenspaltung Leuchtgas in den Apparat in der Weise, dafs das obere Ende des Zuflufsrohres sich dem unteren Ende des Abflufsrohres dicht nähert, so steigt die sich abwärts bewegende Flamme wieder nach aufwärts. Die Geschwindigkeit der Abwärtsbewegung der Flamme, d. h. die Verbrennungsgeschwindigkeit des Gasgemisches ist direkt proportional der O-Zufuhr. Es gelingt auch leicht, die sich nach abwärts bewegende Flamme an einer bestimmten Stelle zu fixieren, wenn man den Apparat wie folgt gestaltet; Eine 60 cm lange, 2 cm weite Glasröhre trägt unten einen durchbohrten Stopfen, durch welchen ein Trichter von 8 cm Durchmesser geht. Unter die Trichteröffnung kommt das 3 mm weite Gaszuleitungsrohr zu stehen, das kurz unter dem oberen Ende zu einer Kugel ausgeblasen ist, welche gerade das Trichterrohr verschliefsen kann. Leitet man Gas durch das Röhrensystem, wenn die Kugel an die Trichtermündung anschliefst, so brennt nach einiger Zeit die Flamme am Ausströmungsrohrende gelb; durch Senken des Zuflufsrohres wird dem Gas mehr Luft beigemengt, sie wird bläulich und spaltet sich; beide Flammen bleiben bei gleicher Stellung der beiden Rohre und gleichem Gasdruck in gleicher Entfernung längere Zeit stehen. Die obere, bläuliche, nach oben konische Flamme ist kaum heifs und brennt auf Kosten des O der umgebenden Luft, die untere, nach unten konische, grünliche Flamme ist sehr heifs u. brennt vermittels des dem Leuchtgase beigemengten O. Durch Heben des Kugelrohres steigt die bewegliche Flamme bis zur Höhe der stabilen Flamme hinauf u. bildet eine der Bunsenflamme völlig gleiche Flamme. Die Bunsenflamme ist auf grund obiger Versuche aus zwei übereinander gestellten kegelförmigen Flammen zusammengesetzt, welche verschiedene Höhe und gleiche Basis besitzen. Im Sinne obiger Darlegungen erklärt Verf. die bekannten Flammenerscheinungen des Bunsenbrenners bei gesteigerter und verminderter Gaszufuhr (Einschlagen der Flamme). — Zur Illustrierung der Beziehungen in der Flamme benutzt Vf. Holztafeln, 10 cm breit, 20 cm lang und 5 mm dick, welche horizontal oder vertikal in die Flamme gehalten, Quer- oder Längsschnitte derselben als scharf konturierte Brandfiguren liefern. Als Versuchsbrenner eignet sich besonders der Terquembrenner, bei dem die O-Zufuhr bis zum Einschlagen der Flamme gesteigert werden kann. Die Verbrennung in der inneren Flamme des Bunsenbrenners vollzieht sich zwar durch den dem Leuchtgase beigemengten O, letzterer ist aber, wie Verss. zeigten, zu diesem Zwecke unzulänglich und wird erst verstärkt durch den mittels Diffusion aus der Atmosphäre hinzutretenden O. Die innere Flamme, welche zufolge der Brandfiguren und anderer Beobachtungen, heifser und leuchtender ist als die äufsere, verbrennt nur einen Teil des Leuchtgases und führt neben den unverbrannten Teilen noch ihre Verbrennungsprodd., mit atmosphärischer Luft gemengt, der äufseren Flamme zu. Zu der Entleuchtung der letzteren trägt schliefslich auch noch die Abkühlung im Zwischenraume beider Flammen wesentlich bei. (Jpr. [NF.] **44.** 246—55. [Juni.] Wien. Lab. d. Handelsakad.) Hefelmann.

Albert Krause u. Victor Meyer, *Untersuchungen über die langsame Verbrennung von Gasgemischen.* Für das Chlorknallgas haben Bunsen u. Roscoe nachgewiesen, daſs dessen langsame Verbrennung nach Ablauf eines Induktionsstadiums der Versuchsdauer proportional sei; die Vff. wollten feststellen, ob das gewöhnliche oder das Kohlenoxydknallgas sich bei einer zur Explosion nicht ausreichenden Temperaturerhöhung ähnlich verhalte. Vorläufige Versuche ergaben, daſs auch nur spurenweise Beimengungen den Verlauf der Vereinigung von Knallgasmischungen im höchsten Grade beeinflussen, und deshalb wurde bei den Hauptversuchen das elektrolytische, aus h. H_2SO_4 entwickelte Knallgas 11—14 Tage lang beständig durch den ganz aus Glas zusammengesetzten Apparat geleitet, ehe die einzelnen, zur Aufnahme des Knallgases dienenden kugel- oder cylinderförmigen Gefäſse, die durch Kapillaren mit einander verbunden waren, abgeschmolzen wurden. Werden Röhren von $^1/_4$—$^1/_8$ mm Durchmesser angewandt, so können dieselben zugeschmolzen werden, ohne daſs sich die Entzündung in die Kugeln fortpflanzt, ja ohne daſs bei trockenem Knallgas auch nur in der Kapillare selbst sich erkennbare Mengen von Knallgas zu W. verbinden. Eine langsame Verbrennung von Knallgas findet bei Ggw. von Quecksilber schon bei 305° statt, bei Abwesenheit dieses und jedes anderen Metalles aber erst sehr langsam bei 448°, rascher bei 518°. Wahrscheinlich wirkt Quecksilber dadurch, daſs es sich erst mit dem Sauerstoff zu Oxyd verbindet, welches dann durch den Wasserstoff reduziert wird. Kohlenoxydknallgas verbindet sich schon bei 448° in sehr erheblichem Maſse. Die Explosionstemperatur beider Knallgase in zugeschmolzenen Gefäſsen liegt zwischen 518 u. 606°.

Die Gase gelangten teils feucht, teils durch konz. H_2SO_4 getrocknet zur Verwendung; die einzelnen Gefäſse, in denen die Gase erwärmt wurden, hatten ca. 19 ccm Inhalt u. wurden möglichst gleichmäſsig aus demselben Glase hergestellt u. sorgfältig gereinigt. Die Erwärmung der Gase erfolgte im Schwefeldampf, 448°, oder im Dampfe von Phosphorpentasulfid, 518°. Gleichzeitig mit den mit Knallgas gefüllten Gefäſsen wurden eben so groſse mit Luft bei der gleichen Temperatur u. demselben Druck gefüllt u. erwärmt; nach beendetem Versuche wurden bei den Knallgas- wie bei den Luftgefäſsen die kapillaren Enden unter Quecksilber abgebrochen, um eine Feststellung zu ermöglichen, wieviel von der eingetretenen Volumverminderung beim Knallgas auf Temperatur- und Druckverschiedenheiten, wieviel auf langsame Verbrennung zurückzuführen sei.

Die Versuche ergaben bei verschiedenen, mit ganz gleichartig bereitetem u. gereinigtem Knallgas gefüllten Kugeln bei gleichartiger und gleich langer Erhitzung gänzlich verschiedene Resultate; die Zahlen für die Mengen verbundenen Knallgases bei zweistündiger Erhitzung im Schwefelphosphordampfe waren z. B. in vier Verss. 64,50, 49,80, 100 u. 70,78%. Um eine Fehlerquelle zu vermeiden, die darin liegen könnte, daſs an den Wandungen der Kugeln verschiedene Mengen fremder Gase festhaften, die die Ergebnisse in verschieden hohem Grade beeinflussen, wurden die Kugeln während des Durchleitens des Knallgases auf beginnende Rotglut — ca. 520° — erwärmt, bei welcher Temperatur keine Explosion eintritt; aber trotzdem variierten z. B. bei zweistündiger Erhitzung im Schwefelphosphordampfe die Mengen verbundenen Knallgases von 38,2—47,6—52,8—62,5%. Selbst als zwei — cylindrische — Gefäſse gleichzeitig in demselben Dampfe erhitzt wurden, zeigten die Mengen des verbundenen Knallgases bei demselben Paare von Gefäſsen keine, auch nur annähernde Übereinstimmung; in einem Falle wurden 28,2 und 100% gefunden. Es bleibt nur die Möglichkeit, daſs Unregelmäſsigkeiten der selbst aufs sorgfältigste gereinigten Glasoberfläche eine modifizierende, inkonstante Wirkung auf das Knallgas ausüben, u. da es unmöglich ist zwei ganz gleiche glatte Oberflächen zu erhalten, wollen die Vff. das Verhalten des Knallgases in inwendig mattgeätzten Gefäſsen untersuchen. (A. **264**. 85—116. Heidelberg.) Bodländer.

Guntz, *Bemerkungen über eine Abhandlung von Richards.* In einer im Journal of Franklin Institute (**131.** 477) erschienenen Arbeit über die Bildungswärme der Fluoride hat RICHARDS dem Vf. zwei schwere Irrtümer vorgeworfen. Vf. soll eine falsche Zahl für den Unterschied zwischen der Bildungswärme von Chlor- u. Bromkalium benutzt haben und ferner bemängelt RICHARDS den Wert von 37,5, welchen Vf. als Bildungswärme von HF angenommen hat. In der vorliegenden Arbeit rechtfertigt Vf. beide Annahmen. (BPar. [3.] **6.** 145—47. 5/8.) SACHSSE.

Anorganische Chemie.

P. Sabatier, *Über die Borsulfide.* (BPar. [3.] **6.** 215—18. — C. **91.** I. 959.)
P. Sabatier, *Über das Borselenid.* (BPar. [3.] **6.** 218—19. — C. **91.** I. 1050.)
P. Sabatier, *Über das Siliciumselenid.* (BPar. [3.] **6.** 219—20. — C. **91.** II. 524.)
ARENDT.

H. Behrens, *Über die Bildung von Mischkrystallen.* 1. *Doppelsalze von Quecksilberrhodanid mit Zink, Kadmium-, Kobalt- und Kupferrhodanid.* Diese gut kryst. Verbb. haben im allgemeinen die Zus.: $(CNS)_2Hg + (CNS)_2Zn$; $(CNS)_2Hg + (CNS)_2Co$; $2[(CNS)_2Hg] + (CNS)_2Cd$ und $(CNS)_2Hg + (CNS)_2Cu + H_2O$. Es war vorauszusehen, daſs die Doppelsalze von Zn u. Co Mischkrystalle liefern würden, nicht aber diejenigen von Cd u. Co, Zn u. Cd, Zn u. Cu, Co u. Cu, u. am wenigsten diejenigen von Cd u. Cu. Die Doppelsalze von Zn (ungefärbt) u. Co (dunkelblau) krystallisieren in blaſsblauen, homogenen Krystallen zusammen. Dasselbe Verhalten wurde auch bei den Salzen von Zn u. Cd beobachtet, welche blaſsblaue, mit dem Hg-Zn-Doppelsalze isomorphe Krystalle lieferten. Es sind zwei Doppelsalze von Hg u. Cd anzunehmen, von denen das eine, $(CNS)_2Hg + (CNS)_2Cd$ dem NH_4-Salz $(CNS)_2Hg + 2[(CNS)NH_4]$ von FLEISCHER entspr., während das NORDSTRÖM'sche NH_4-Salz die Zus. $(CNS)_2Hg + (CNS)NH_4$, entspr. dem NORDSTRÖM'schen Cd-Salz, besitzt. Vf. lieſs wechselnde Mengen von $(CNS)NH_4$ u. $(CNS)_2Hg$ auf Doppelnitrate von Co u. Cd, Co u. Zn einwirken. Bei Einw. von Spuren $(CNS)NH_4$ auf diese Doppelsalzlsgg. entstanden farblose lange Nadeln, welche verschwanden, wenn etwas $(CNS)NH_4$ zugefügt wurde. Es entstanden dann dicke hellblaue Mischkrystalle. Bei den Doppelsalzen von Co und Cu wurden solche nicht beobachtet, wohl infolge des Krystallwassergehaltes des Cu-Doppelsalzes. In Gegenwart von viel Zn verliert das Cu-Hg-Doppelsalz das Krystallwasser u. liefert Mischkrystalle von Hg u. Zn. Vf. erwähnt beiläufig, daſs die Krystalle des Salzes $PbCuK_2(NO_2)_6$ dunkelorange bis beinahe schwarz gefärbt sind. Auf 120° erhitzt, ändern sich die braunvioletten Krystalle der Doppelsalze von Zn u. Cu nicht, während die grünlichen Nadeln der Rhodanide von Hg u. Cu matt u. undurchsichtig werden. — 2. *Ag_2CrO_4 u. Ag_2SO_4.* Fügt man zu $AgNO_3$-Lsg. $K_2Cr_2O_7$-Lsg., so erhält man dem $K_2Cr_2O_7$ ähnliche klinorhombische Krystalle von $Ag_2Cr_2O_7$. Ersetzt man $AgNO_3$ durch Ag_2SO_4, so wird H_2CrO_4 frei, u. man erhält gelbe orthorhombische Krystalle von $Ag_2(SCr)O_4$. Dieselben entstehen auch durch Versetzen von $AgNO_3$-Lsg. mit etwas $HNO_3(NH_4)_2Cr_2O_7$ u. H_2SO_4 neben $Ag_2Cr_2O_7$ u. $AgSO_4$. — 3. *Phosphate u. Arseniate vom Typus $NH_4MgPO_4 + 6H_2O$.* Krystalle sind orthorhombisch und hemimorph. Während man von hemimorphen Doppelphosphaten nur solche von Mg, Mn, Co und Ni kennt, kann man auſser von diesen Metallen analoge Arseniate von Ca, Zn u. Cu erhalten. Um zu erfahren, ob diesen letzteren dieselbe Formel wie dem hemimorphen NH_4MgAsO_4 zukomme, hat Vf. Mischkrystalle darzustellen vers. Sicher gelang dies nur bei den Arseniaten von Mg u. Ca, Ca u. Ni, Mg u. Zn, Mg u. Cu, bei den übrigen nicht wegen der Verschiedenheit der embryonalen Formen. Die Entwickelung hemimorpher Krystalle braucht nach Verss. Vfs. nicht von einem Zentralpunkte oder nach einem Symmetrieplane vor sich zu gehen. (RPB. **10.** 57—64.) HEFELMANN.

G. Magnanini, *Über die Reaktion zwischen Ferrisalzen u. löslichen Rhodaniden.* Nach einer älteren Beobachtung von GLADSTONE nimmt die Färbung einer wss. Lsg. von Ferrichlorid u. Kaliumrhodanid zu, wenn ein Überschufs eines der beiden Salze hinzugefügt wird, woraus sich die Vermutung ergiebt, dafs es sich hier um einen chemischen Gleichgewichtszustand im Sinne der Rk.

$$FeCl_3 + 3KCNS \rightleftarrows Fe(CNS)_3 + 3KCl$$

handelt. Die Anwendung des Gesetzes der chemischen Massenwirkung führt zu dem Schlusse, dafs die Menge des gebildeten Rhodanids gleich grofs ist, ob p Mol. $FeCl_3$ + q Mol. KCNS oder q Mol. $FeCl_3$ + p Mol. KCNS ursprünglich im Wasser gelöst werden. Vf. hat diesen Schlufs durch photometrische Bestimmungen des gebildeten Rhodanids geprüft, welche mittels eines HÜFNER'schen Spektrophotometers (**89.** II. 620) ausgeführt wurden, u. in der That konstatiert, dafs die obigen korrespondierenden Lsgg. gleiche Extraktionskoeffizienten besitzen.

KRÜSS und MORAHT (**89.** II. 738. 808) waren bei ihren photometrischen Bestimmungen zu dem Resultate gelangt, dafs in Lsg. sich ein Doppelsalz im Sinne der Gleichung:

$$FeCl_3 + 12KCNS = Fe(CNS)_3.9KCNS + 3KCl$$

bilde, welches von letzteren in der That isoliert worden ist. Vf. weist einerseits darauf hin, dafs man hieraus noch keineswegs auf die Existenz eines Doppelsalzes in der Lsg. schliefsen dürfe, u. konstatiert andererseits eine Diskrezenz zwischen dem experimentellen Resultate dieser Beobachter u. den seinigen. (ZP. **8.** 1—5. 3/7.) NERNST.

J. Ch. Essner, *Fällung von Kupfer durch Eisen, und Einwirkung von Eisen auf Eisensesquioxydsalze.* Behandelt man eine Lsg. von Kupfersulfat u. Eisenoxydsalzen mit metallischem Eisen bei 70—80°, so erhält man einen Nd. von metallischem Cu, der stark mit Eisenoxydhydrat verunreinigt ist. Die Struktur des angewandten Eisens ist dabei von Einflufs auf die des erhaltenen Cu, u. man erhält je nachdem dasselbe staubförmig, körnig oder faserig. Die Bild. des Eisenoxydhydrates beruht auf der Einw. des Eisens auf das in der Lsg. enthaltene basische Eisenoxydsulfat, $Fe_2(HO)_4SO_4$, welches, wie die Verss. zeigten, durch Eisen in Eisenoxydulsulfat und in Sesquioxyd zers. wird:

$$6[Fe_2(OH)_4SO_4] + Fe_2 = 6FeSO_4 + 4[Fe_2(OH)_6].$$

Behandelt man eine sehr verd. Lsg. des neutralen Ferrisulfates mit Eisen, so erhält man keinen Nd., es läfst sich nur eine teilweise, der Gleichung $2[Fe_2(SO_4)_3] + Fe_2 = 6FeSO_4$ entsprechende Reduktion beobachten. Setzt man den Lsgg. von Kupfersulfat u. basischen Eisenoxydsalzen etwas Schwefelsäure hinzu, so erhält man nur einen Nd. von Kupfer. (BPar. [3.] **6.** 147—48. 5/8.) SACHSSE.

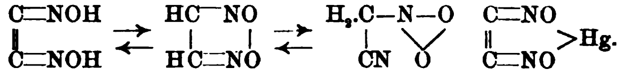
Ludwig Mond, *Über Kohlenoxydnickel und seine Anwendung in Künsten und Gewerben.* Der Vf. rekapituliert die früheren Beobachtungen über die chemischen, physikalischen und physiologischen Eigenschaften des Kohlenoxydnickels (**90.** II. 331. 544; vgl. auch MAC KENDRICK und SNODGRASS **91.** II. 479), zu welchen noch nachzutragen ist, dafs der Vf. vergeblich versucht hat, das CO durch andere zweiwertige Gruppen in der Verbindung zu substituieren oder mit Hilfe derselben CO in organische Substanzen einzuführen. Die Versuche wurden angestellt mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin, Dichloressigsäure, Tetrabromphenolbromid, Äthylenchlorid u. Acetessigäther. Die Bildung eines grünen bis braunen Körpers, wenn Kohlenoxydnickel der feuchten Luft ausgesetzt wird, der sich beim Erhitzen schwärzt, ist von BERTHELOT (**91.** II. 250) auf Abscheidung von Kohle zurückgeführt worden, und es sind darauf hin Schlüsse über die Konstitution der Verb. gemacht worden. Der Körper löst sich aber vollständig in verdünnten Säuren und ist mit der durch Er-

hitzen von gefälltem Nickelcarbonat entstehenden Substanz identisch. Das *Kohlenoxydeisen* hat der Vf. seit der letzten Veröffentlichung (**91**. II. 249. 416) gemeinsam mit LANGER als bernsteinfarbene Fl. erhalten, welche beim Stehen tafelförmige Krystalle absetzt und bei —21° gänzlich zu nadelförmigen Krystallen erstarrt. Die Fl. sd. bei 102°; es bleibt dabei aber eine kleine Menge eines grünen Öles zurück. Ob eine einfache Verb. oder ein Gemenge von mehreren vorliegt, ist noch nicht aufgeklärt.

Verss. zur industriellen Nutzbarmachung des Kohlenoxydnickels sind zunächst darauf gerichtet gewesen, mit Hilfe desselben das Metall rein aus seinen Erzen abzuscheiden. Es gelang in Laboratoriumsversuchen, aus Erzen mit 4—40% Ni von verschiedener Herkunft das Metall in 3—4 Tagen vollständig zu extrahieren. Das Erz — Sulfid oder Arsenid — muſs zur Überführung in Oxyd geröstet, dann durch Wassergas bei 450° reduziert und sodann bei gewöhnlicher Temperatur mit CO in geeigneten Apparaten behandelt werden, in denen das reduzierte Erz dem Gasstrom entgegen bewegt wird und dem Gase zugleich immer neue Oberflächen darbietet. Nach einiger Zeit wird die Einw. des CO auf das Metall träge, u. das letztere muſs durch Erhitzen in einem CO-Strome auf 350° regeneriert werden. Das CO kann verdünnt sein; da es aber immer wieder regeneriert wird, ist es vorteilhafter, ein reineres Gas anzuwenden. Aus dem Ni-haltigen Gase wird das Metall durch Erhitzen in Röhren oder Kammern auf 200° abgeschieden. Es schlägt sich als dichte zusammenhängende Haut nieder, u. die Ausscheidung aus dem Gaszustande kann eben so gut zur direkten Herstellung von vernickelten Gegenständen oder solchen aus reinem Metall benutzt werden, wie die Elektrolyse. Auch durch Eintauchen von erhitzten Modellen in Lsgg. von Kohlenoxydnickel in Bzl., Petroleum etc. kann die Vernickelung bewirkt werden. — Das aus dem Gaszustande abgeschiedene Nickel ist chemisch rein; nur in sehr seltenen Fällen bei Anwendung gewisser Erze enthält es etwas Eisen. (Britisch Assoc. for the Adv. of Science, Cardiff Meet. 1891. Sect. B; ChN. **64**. 108—110.) BODLÄNDER.

A. F. Holleman, *Über das Knallquecksilber.* Vor einiger Zeit hatte Verf. (**91** I. 315) vorgeschlagen, die Knallsäure als einen desmotropen Körper aufzufassen, dessen tautomere Formeln folgende sein würden:

I II III



DIVERS zeigte, daſs bei Zers. von Knallquecksilber mit konz. HCl nur NH_3, OH u. Ameisensäure, bei Zers. mit verd. HCl dagegen auch viel HCN entsteht. Diese Rk. erklärt die Formel (III); zunächst bildet sich Knallsäure I, welche bei Ggw. von konz. HCl sofort zers. wird, während verd. HCl I in II umwandelt und letztere Form unter Bildung von HCN zers. Um zu entscheiden, ob die Knallsäure eine NO_2-Gruppe enthalte, hat Vf. versucht: 1. Knallquecksilber durch Synthese aus einem NO_2-Körper darzustellen; 2. ob die Einw. von Cl im Sinne der KEKULÉ'schen Gleichung:

$$C_2HgN_2O_2 + 6Cl = HgCl_2 + CNCl + CCl_3NO_2$$

quantitativ erfolgt; 3. ob bei Einw. von trocknen Halogenen eine NO_2-Verb. aus Fulminat entstehen kann. Versuch I gelang nicht, Versuch II lehrte, daſs die Einw. von Cl nach einer komplexeren Gleichung verläuft, während Versuch III zeigte, daſs man durch Einw. von trocknem Br Dibromnitroacetonitril, eine echte NO_2-Verb. erhält. SCHOLL hat Vf. ähnliche Resultate mitgeteilt. 1. *Einwirkung von Benzoylchlorid* auf $C_2HgN_2O_2$. 1 Atom C wird als CO_2 entbunden, wahrscheinlich infolge

primärer Bildung von Benzoylisocyansäure, $C_6H_5CO.CNO$, von der sich 2 Mol. unter Freiwerden von 1 Mol. CO_2 mit W. in symm. Dibenzoylharnstoff, $CO(NHCO.C_6H_5)_2$, umsetzen. Der Dibenzoylharnstoff lieferte beim Erhitzen mit Anilin, neben geringen Mengen NH_3 u. Benzanilid, Benzamid u. symm. Diphenylharnstoff, u. erwies sich auch in anderen Beziehungen als identisch mit dem Dibenzoylharnstoff von Schmidt, von Creath u. von Buddéus. Alle bisher erhaltenen Dibenzoylharnstoffe sind mit einander identisch u. von symm. Struktur.

2. *Versuche zur Synthese von $C_2HgN_2O_2$.* Durch Einw. von $HgO.Hg(CN)_2$ auf Monobromnitromethan erhielt Vf. kein $C_2HgN_2O_2$, sondern einen gelbroten Nd., vielleicht $CHgBrNO_2$ mit HgO gemischt, welcher unter Einw. von $Hg(CN)_2$ oder KCN kein $C_2HgN_2O_2$ lieferte.

3. *Quantitative Versuche über die Einwirkung von Cl und W. auf $C_2HgN_2O_2$.* Vf. beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung von freiem Cl, HCl, ClCN, $HgCl_2$ u. Chlorpikrin in einer Lsg. Wie erwähnt, zeigte es sich, daſs die Rk. eine weit komplexere bei Ggw. von W. ist, als Kekulé annahm.

4. *Einwirkung von trocknen Halogenen auf $C_2HgN_2O_2$.* Trocknes Cl greift $C_2HgN_2O_2$ stark an, Reaktionsprodukte konnten jedoch nicht isoliert werden. Br liefert Dibromnitroacetonitril, F. 50°, ohne daſs HCN in Freiheit gesetzt wird. (RPB. **10**. 65—84. [Juni.] Gröningen.) Hefelmann.

R. Varet, *Einwirkung von Ammoniak auf Quecksilbercyanid und dessen Verbindungen mit den Halogenen.* (BPar. [3.] **6**. 220—30. — C. **91**. II. 251.) Arendt.

Victor Meyer, *Wismuthromid.* Wismutbromid wurde durch langsames Eintragen von gepulvertem Wismut in Brom dargestellt; das Metall verbindet sich nicht sofort vollständig mit dem Brom, sondern muſs mehrere Tage damit stehen gelassen werden. Das durch mehrfache Destillation vom unveränderten Wismut und Brom getrennte Wismutbromid bildet eine prächtig orangegelbe, strahlig-krystallinische oder traubige Masse, welche in einem aufsteigenden Glasrohr ohne Zers. viele Stunden gekocht werden kann. Der Dampf hat tiefrote Farbe. Die Bestimmung des K. wurde mit dem vom Vf. und Goldschmidt beschriebenen Luftthermometer vorgenommen und ergab im Mittel aus drei Versuchen 453°; K. von Wismutchlorid ist 435—441°. Die Hoffnung, eine als Heizfl. brauchbare Substanz zu erhalten, deren K. zwischen dem des Schwefelphosphors, 518°, u. des Zinnchlorürs, 606°, liegt, wurde demnach durch die Darst. des Wismutbromides nicht erfüllt. Wismutjodid zeigt höheren K. u. groſse Neigung zur Sublimation. (A. **264**. 122—25. Heidelberg.) Bodl.

Organische Chemie.

Al. Faworsky, *Isomerisationserscheinungen der ungesättigten Kohlenwasserstoffe.* (Vierte Abhandl. vgl. **88**. 1201). Monosubstituierte Acetylene reagieren mit alkoh. KOH, wie Vf. früher zeigte (**88**. 242), wie folgt:

$$R.CH_2.C \vdots CH + C_2H_5OH = R.CH_2(C.OC_2H_5):CH_2 = R.CH:C:CH_2 + C_2H_5OH.$$

Der aus dem ersten Gliede der Reihe, dem Allylen, $CH_3.C \vdots CH$, entstehende Äther ist weder durch Erhitzen für sich oder mit alkoh. KOH partiell in Allen u. A. zers., während diese Zers. bei allen anderen unter nämlichen Bedingungen unters. Kohlenwasserstoffen vor sich geht. Alle Isomerisationserscheinungen, z. B. $CH_3.CH_2.C \vdots CH$ zu $CH_3.C \vdots C.CH_3$, beweisen, daſs die Isomerisation einer C-Form in eine andere stets die Tendenz hat, CH_3-Gruppen am endständigen C-Atom zu bilden u. anzusammeln u., für Allen- u. Diäthylenkohlenwasserstoffe die mehrfachen C-Bindungen zu konzentrieren. Die entstehenden Formen sind die stabilsten u. am meisten gesättigten. Aus dieser Regelmäſsigkeit erklärt es sich, warum das Allylen, $CH_3.C:CH$,

LIBRARY OF THE UNIVERSITY

beim Erhitzen mit alkoh. KOH nicht Allen, $CH_2:C:CH_2$, sondern Äthylisopropenyläther (**88**. 1201) bildet; denn zur Bildung von Allen hätte H aus einer CH_3-Gruppe abgespalten werden müssen. Allen u. dessen Homologen reagieren sehr leicht mit alkoh. KOH, u. ersteres liefert, wie das Allylen, Äthylisopropenyläther, letztere isomerieren sich zu bisubstituierten Acetylenen. Diäthylenkohlenwasserstoffe, welche Vinylgruppen enthalten, sowie auch Dipropargyl u. Homologe, isomerisieren sich mit alkoh. KOH. Monosubstituierte Acetylene mit primären Alkylen isomerisieren sich bei 140—170° vollständig zu bisubstituierten Acetylen, solche mit sekundären Radikalen isomerisieren sich zu unsymmetrisch bisubstituierten Acetylenen, u. solche endlich mit tertiären Radikalen reagieren nicht beim Erhitzen mit alkoh. KOH.

Zur Darst. bisubstituierter Acetylene von bestimmter Struktur kann die Einw. von alkoh. NOH auf monosubstituierte Acetylene, sowie auch Cl- u. Br-Derivate der Ketone, Aldehyde u. monosubstituierte Acetylene benutzt werden. Letztere kann man auch durch Einw. von alkoh. KOH auf dieselben Halogenderivate bei niedriger Temperatur darst.

1. *Diallyl* setzt sich, wie folgt, um: $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH:CH_2 + C_2H_5OH = CH_3.CHO.C_2H_5.CH_2.CH_2.CH:CH_2 = CH_3.CH:CH.CH_2.CH:CH_2$ (Allylpropenyl); in zweiter Phase wird gebildet: $CH_3.CH:CH.CH_2:CHO.C_2H_5.CH_3 = CH_3.CH:CH.CH:CH.CH_3$ (*Dimethyldivinyl*, K. ca. 80°; Tetrabromid, F. 180°). Außerdem entsteht ein Kohlenwasserstoff mit einem Tetrabromid vom F. 107°, der wahrscheinlich *Diacetylen* ist. — 2. *Diisobutenyl* reagiert mit alkoh. KOH wie folgt:

$$\frac{CH_3}{CH_3}{>}C.CH_2.CH_2.C{<}\frac{CH_3}{CH_3} + 2C_2H_5OH =$$

$$\frac{CH_3}{CH_3}{>}CO.C_2H_5.CH_2.CH_2.CO.C_2H_5{<}\frac{CH_3}{CH_3} = \frac{CH_3}{CH_3}{>}C:CH.C:C{<}\frac{CH_3}{CH_3} + 2C_2H_5OH,$$

u. es entsteht *Diisocrotyl* von PRZIBYTEK. — 3. *Dipropargyl* bildet mit alkoh. KOH *Dimethyldiacetylen* schon bei Wasserbadtemperatur; als Zwischenprod., das in diesem Falle zu isolieren war, entsteht ein Öl, K. 75°, $C_8H_{12}O$, ein gemischter Monoäther, welcher begierig O absorbiert u. dadurch verharzt. (Jpr. [NF.] **44**. 208—38. [19/6.] St. Petersburg.) HEFELMANN.

G. Papasogli, *Die Baumwolle und ihre Produkte.* Vf. bespricht die Pflanze u. ihren Anbau in verschiedenen Ländern, sowie die Darst. des Öles u. dessen Anwendung als Verfälschungsmittel des Olivenöles, u. teilt dann eigene Unterss. über das Baumwollsamenöl mit. Setzt man dasselbe einer 0° nahe liegenden Temperatur aus, so wird es teilweise fest, u. dieser Teil läßt sich von dem flüssig gebliebenen durch Auspressen trennen. Der feste Teil besteht aus Tripalmitin. 100 Teile des rohen Öles enthalten:

65,20 feste Teile	60,24 feste Fettsäuren
34,80 flüssige Teile	30,36 flüssige Fettsäuren
	9,40 Glycerin.

Diese Zus. kann zwar nach Umständen etwas schwanken, jedenfalls besteht aber ein bestimmter Unterschied mit dem Olivenöle, welches nach PELOUZE 28 Palmitin u. 72 Oleïn enthält. Durch Verseifung des festen Anteiles erhielt Vf. nur Palmitinsäure, während sich aus dem flüssigen Anteile eine ölförmige Säure, $C_{20}H_{36}O_3$, darstellen liefs, welche ein höheres Homologes der Ricinolsäure ist u. vom Vf. *Cotonolsäure* genannt wird. Außer diesen beiden Säuren, welche, mit Glycerin verbunden, den Hauptbestandteil des Baumwollsamenöles ausmachen, findet sich noch eine andere Substanz, welche Silbernitrat reduziert, was BECKI bereits benutzt hat, um das Baumwollsamenöl von anderen Ölen zu unterscheiden. Die beste Methode, diese Substanz aus dem Öle zu isolieren, ist die Verseifung mit Baryt, wobei man in W.

unl. palmitinsaures u. cotonolsaures Barium erhält, während das Barytsalz der reduzierenden Substanz gelöst bleibt u. daraus durch Fällung des Baryts u. Ausschütteln der Fl. mit Ä. eine ölförmige Substanz gewonnen werden kann, die auch in W. etwas l. ist, diesem saure Rk. erteilt u. sich mit alkal. Basen zu Verbb. vereinigt, welche im trockenen Zustande harzartig sind. Aus diesen Alkalisalzen erhält man ein Silbersalz, welches, kaum entstanden, weiſs aussieht, sich aber in wenigen Minuten auch in der Dunkelheit schwärzt. Die Analysen dieser Substanz und ihres Silbersalzes ergab die Formel $C_6H_{12}O_3$. Die Eigenschaften u. die Zus. weisen auf die Gruppe der Aldehyde u. speziell auf ein Isomeres des Paraldehyds, $(C_2H_4O)_3$, hin. Auf der Anwesenheit dieser Substanz auch in dem Samen beruht, wie bemerkt, die Probe von Becki, durch welche der Nachweis des Baumwollsamenöles im Olivenöle leicht u. genau ist, wenn man für reine Reagenzien Sorge trägt. (Or. **14**. 217 bis 229. Juli. [1/7.] Florenz.) Sachsse.

A. Béhal, *Konstitution des Caprylaldehyds.* Vf. hat den der Formel $C_8H_{16}O$ entsprechenden Körper auf vier verschiedene Weisen dargestellt u. dann die chemischen u. physikalischen Eigenschaften der Prodd. verglichen. Die angewandten Methoden waren: 1. Destillation von Ricinusseife. 2. Oxydation von Caprylalkohol, der durch Dest. von ricinolsaurem Natron mit Alkali gewonnen. 3. Rk. von Önanthylchlorid auf Zinkmethyl. 4. Hydratation von Capryliden. Die Eigenschaften aller dieser Substanzen waren identisch, F. 171—172°, D_0. 0,8331 bis 0,8399. Alle haben denselben Geruch u. reduzieren ammoniakalisches Silbernitrat nicht. Bei Oxydation spalten sie sich in Essigsäure u. Capronsäure, welche als normale Capronsäure erkannt wurde. Der Caprylaldehyd, $C_8H_{16}O$, ist also normales Methylhexylketon, $CH_3.CO.C_6H_{13}$. (BPar. [3.] **6**. 131—37. 5/8.) Sachsse.

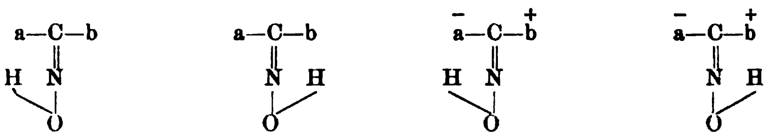
Victor Meyer, *Das Oxim des Chlorals.* Man erhält das bisher unbekannte Oxim $CCl_3.CH(NOH)$, wenn man 1 Mol. Chloralhydrat mit 4 Mol. salzsaurem Hydroxylamin, beide als grobes Krystallpulver, u. sehr wenig W. gelinde erwärmt; es scheidet sich alsbald analysenrein als farbloses Öl ab, das durch Eintauchen in Eis krystallinisch erstarrt. Der groſse Überschuſs an Hydroxylamin nimmt an der Rk. nicht teil, ist aber zum Zustandekommen derselben nötig und kann aus dem Waschwasser wiedergewonnen werden. Der Körper läſst sich schwer umkrystallisieren, weil er aus Lösungsmitteln sich meist sirupös abscheidet; er ist ll. in A. u. Ä., unl. in W. und schm. bei 39—40°. Beim Eintragen in Alkalien findet stürmische Reaktion statt; es entsteht aber kein Chlf., sondern nur CO_2, Blausäure u. HCl; nur die HCl entsteht in der der Gleichung:

$$CCl_3.C{<}^{H}_{N.OH} + H_2O = CO_2 + CNH + 3HCl$$

entsprechenden Menge, von CO_2 u. Blausäure wurde nur die Hälfte der nach dieser Gleichung erwarteten Mengen nachgewiesen. (A. **264**. 118—21. Heidelberg.) Bodl.

Victor Meyer, *Über chemische Verschiedenheit bei stereochemisch isomeren Ketoximen.* Die isomeren Oxime der unsymmetrischen Ketone zeigen auſser den physikalischen auch eine sehr bestimmte chem. Verschiedenheit, indem die niedriger schm. Oxime erheblich saurer sind als die höher schm. Löst man 1 Mol. des Ketons — untersucht wurden die Ketone $C_6H_5—CO—C_6H_4Br$ u. $C_6H_5—CO—C_6H_4(OCH_3)$ — in 3 Mol. salzsaurem Hydroxylamin u. 9 Mol. Natron, so wird aus der alkalischen Lösung das hochschmelzende Oxim schon durch Zusatz von viel W. ausgefällt, das niedrig schm. erst beim Ansäuern der alkal. Lsg. Auch die Lsgg. der reinen Oxime in Alkalien zeigen dieselbe Verschiedenheit. Da nach des Vfs. Annahme die Isomerie dieser Oxime durch die Schemata I u. II erklärt wird, so kann man die verschiedene Acidität dahin deuten, daſs in der negativeren Verb. das Wasserstoffatom sich in der

I II III IV



Nähe des negativeren Radikals befindet, daſs also den beiden Oximen die Formeln III u. IV zukommen. (A. **264**. 116—18. Heidelberg.) BODLÄNDER.

Victor Meyer, *Zur Kenntnis des Acetoxims*. Um Abkömmlinge des Acetoxims, $CH_3.C(NOH).CH_3$, zu erhalten, hat unter Leitung des Vfs. WEGE Acetoxim in wss. Lösung mit den Sulfochloriden des Phenyls, p-Tolyls und β-Naphtyls bei Ggw. von Natronlauge behandelt u. schön krystallisierende Sulfosäureester erhalten, die später näher beschrieben werden sollen. Das Benzolsulfosäurederivat schm. bei 52—53° zu einer wasserhellen Fl., die sich bei 128° explosionsartig ohne Knall, aber unter heftig zischendem Geräusch zersetzt u. in eine bräunliche, in W. l. Fl. verwandelt. In derselben wurde Benzolsulfosäure und deren Ammonsalz, sowie eine pyridinähnlich riechende Base in kleiner Menge nachgewiesen. Die analogen Derivate des Tolyls und Naphtyls zeigen das gleiche Verhalten. — Benzophenonoxim giebt mit Sulfochloriden keine Sulfosäureester, sondern hauptsächlich Benzanilid. (A. **264**. 121—22. Heidelberg.) BODLÄNDER.

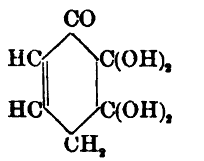
Victor Meyer, *Beständigkeit des Hydroxylamins*. Entgegen der allgemeinen Annahme fand der Vf., daſs bei Destillation von salzsaurem Hydroxylamin mit starker Kalilauge etwas Hydroxylamin übergeht; selbst nach 6 Min. langem Kochen von Hydroxylamin mit äuſserst konz. wss. Kalilauge wirkte die letztere noch stark reduzierend auf FEHLING'sche Lsg. Eine leichte Umwandlung des Hydroxylamins in NH_3 erfolgt bei Behandlung mit Platinchlorid und Wasserstoff. (A. **264**. 126. Heidelberg.) BODLÄNDER.

A. Lebel, *Dimethylaminchloroplatinat*. Bei dem Vers., ein Doppelsalz von Dimethylamin- mit Diisobutylaminchloroplatinat darzustellen, erhielt Vf. nur das Chloroplatinat der ersten Base mit der von VINCENT beschriebenen besonderen Krystallform, welches man bis jetzt noch nicht wieder hat darstellen können. Noch leichter erhält man dieses Salz in einem Gemenge der Chloroplatinate von Di- und Trimethylamin. Die Krystalle entwickeln ein Gas, wenn man sie in W. l. (BPar. [3.] **6**. 130. [10/7.*].) SACHSSE.

Alexander Herzfeld, *Die Pektinsubstanzen*. Nach FREMY enthalten die Früchte ursprünglich optisch inaktives Pektin im Safte. Das *Pektin* ist entstanden aus unl. Marksubstanz, welche Pekton genannt wird, und ist nach FREMY in W. l.; durch bloſses Erhitzen mit W., sowie auch durch Behandlung mit Säuren u. Alkalien geht es über in Parapektin, Metapektin, Parapektinsäure, lauter Substanzen, welche selbst in W. unl. u. unl. Blei- u. Kalksalze geben. Vf. stellte das Pektin aus Apfelsinen dar (Fällung des ausgepreſsten Saftes mit A.). Das Pektin ist nach FREMY dadurch von seinen nächststehenden Abbauprodukten verschieden, daſs es mit Bleizucker aus wss. Lösung nicht gefällt wird. Vf. erhielt einen Nd., so daſs seine Substanz augenscheinlich nicht völlig mit der FREMY's identisch war. Sie war indes optisch inaktiv, wie FREMY angegeben, und gab beim Erhitzen der wss. Lsg. optisch aktive Körper. Verss., das Pektin aus Apfelsinen durch die FREMY'sche Pektase abzubauen, miſslangen, weil Vf. dieses Enzym in recht wirksamer Form überhaupt nicht erhalten konnte. *Parapektinsäure* stellte Vf. dar, indem er 500 g ausgelaugte Rübenschnitzel mit 1000 g W. u. 50 ccm konz. Salzsäure 1 Stde. lang auf 70° erhitzte, die von den Schnitzeln getrennte Fl. mit Soda neutralisierte u. mit A. fällte. Die Substanz lieſs

sich nicht ganz von Asche befreien u. ergab 29,6% Schleimsäure u. 4% Furfurol. Die Parapektinsäure ist keine einheitliche Substanz, sondern ein Gemenge aus wechselnden Mengen der Arabinose u. Galaktose gebenden Körper, welche vermutlich beide Säurenatur besitzen. *Metapektinsäure* wurde nach zwei verschiedenen Arten dargestellt, einmal aus ausgelaugten Schnitzeln mit Kalk nach SCHEIBLER, dann aus Parapektin mit Kalk. Das eine Präparat war schwach links-, das andere rechtsdrehend, die Ausbeute an Schleimsäure u. Furfurol war bei beiden verschieden. Man kann aus dem Vergleiche der Eigenschaften beider Metapektinsäuren wenigstens den einen Schlufs ziehen, dafs die Drehung der Metapektinsäure davon abhängt, in welchem Verhältnis die beiden Muttersubstanzen vorhanden sind. Je mehr von der Furfurol gebenden Substanz vorhanden ist, desto stärker wird die Linksdrehung sein. (ZRüb. 1891. 667—78. August.) SACHSSE.

C. F. Cross u. **E. J. Bevan**, *Einwirkung von Salpetersäure auf Pflanzenfasern.* Vor einiger Zeit (**91.** I. 534) ist eine Mitteilung von LIFSCHÜTZ über die Einw. von Salpeterschwefelsäure auf Pflanzenfasern erschienen. Dem gegenüber halten es Vff. für zweckmäfsig, die Ergebnisse ihrer Unters. auf diesem Gebiete mitzuteilen, um den Eindruck zu beseitigen, als ob sich die Schlüsse von LIFSCHÜTZ auf die Pflanzenfasern im allgemeinen und auf die Einw. der Salpetersäure auf dieselben innerhalb einer grofsen Reihe verschiedener Bedingungen anwenden lassen. In Bezug auf die Einw. von Salpetersäure in sehr verd. Form (4—7% HNO_3) auf die typische Lignocellulose, die Jutefaser, haben Vff. folgende Rkk. festgestellt: Die gelben Produkte, welche dabei erhalten werden, sind stark saure Verbb., in denen das Verhältnis des N zum C ein sehr niedriges ist, z. B. von der Formel $C_{25}H_{39}NO_{25}$, oder als Salz $C_{25}H_{31}NO_{25}M''_4$. Die Jutefaser wird durch die Einw. der verd. Säure (5% HNO_3) bei 50—60° vollständig gespalten in Cellulose (unl.) und l. Abkömmlinge des nicht celluloseartigen Bestandteiles, ferner entstehen Oxalsäure u. gasförmige Prodd. Die Ausbeute an Cellulose ist hierbei beträchtlich geringer (60—65%) als nach der üblichen Methode der Bromierung (MÜLLER) oder der Chlorierung (CROSS u. BEVAN) und darauf folgende Behandlung mit Alkalien (75% Ausbeute). Die spezifische Wirkung der Salpetersäure in dieser verd. Form wird aufgehoben, durch Zusatz von Harnstoff, u. ihre Wirkung läfst sich dann nicht mehr unterscheiden von derjenigen der nicht oxydierend wirkenden Säuren (Schwefelsäure, Salzsäure), demnach ist die bei der Rk. entstehende salpetrige Säure ein wesentlicher Faktor der Zers. Die Cellulosen sind ziemlich widerstandsfähig gegen die verd. Salpetersäure, durch konz. Salpetersäure werden sie ohne Zwischenprodd. in Oxycellulose umgewandelt. Nitrate der Jutefasersubstanz bilden sich unter ähnlichen Bedingungen wie bei Baumwollcellulose. Das höchste Nitrat ist $C_{12}H_{14}O_5(NO_3)_4$. Die Jutefasersubstanz enthält wahrscheinlich geschlossene Ringe von beistehender Form, die mit einander durch Sauerstoffkondensation zu einem Komplex von 18 C-Atomen vereinigt sind. Die Anwesenheit dieser Verbindung erklärt die wohldefinierte Vereinigung der Fasersubstanz mit Cl unter Bildung eines dem Mairogallol nahestehenden Chinonchloridabkömmlings. Von derartigen Gruppen sollte man erwarten, dafs sie von salpetriger Säure leicht unter Bildung von Chinonoximen angegriffen werden, und das Auftreten einer solchen Rk. wird durch die folgenden Beobachtungen bestätigt.



Wird die Faser mit verd. Salpetersäure erhitzt, so entwickelt sich wenig NO, dagegen viel N_2O, später tritt der Geruch nach Blausäure auf. Beim Kochen der Oxydationsprodd. mit Alkalien entwickelt sich Ammoniak, auch Oxalsäure findet sich vor. Die erste Wirkung der Säure besteht in der Hydrolyse der Verb. an Punkten. wo Aldehydkondensation stattfindet, darauf folgt Oxydation, wobei zunächst sal-

petrige Säure auftritt, die dann die Ketonringe unter Bildung von Oximen angreift, und diese reagieren weiter mit salpetriger Säure unter Bildung von N_2O. (B. **24.** 1772—76. 22/6.) SACHSSE.

C. F. Cross u. **E. J. Bevan,** *Die Konstitution der Lignocellulosen.* Die Vff. besprechen die Unterss. von TOLLENS u. LINDSEY (**90.** II. 871) u. knüpfen daran eine vorläufige Mitteilung der bei Oxydation von Lignocellulose durch Chromsäure erhaltenen Resultate (vgl. auch **90.** II. 185; **91.** I. 969). Läfst man die Einw. langsam vor sich gehen, so erhält man aus einer Faser von mittlerer Qualität, die bei der gewöhnlichen Behandlung durch Chlorieren etwa 74% Cellulose liefert, 85—90% eines grünlichen, stark glänzenden Produktes, das 2—2,5% Cr_2O_3 enthält und sonst aus *Oxycellulose* mit 43—44% Kohlenstoff besteht; es ist ll. in Alkalien, u. die Lsg. reduziert beim Kochen FEHLING'sche Fl. Ähnliche Resultate ergab die Behandlung von Fichtenholz mit Chromsäure. Es sind also hierbei Körper, die bei dem gewöhnlichen Verfahren in l. Prodd. hydrolysiert werden, in Cellulosederivate übergeführt worden, und zwar durch *Oxydation* in Ggw. einer *hydrolysierenden* Säure. Dies bestätigt die früher von den Vff. ausgesprochene Ansicht, dafs die Verholzung in einer Umwandlung der Cellulose unter *Reduktion* und *Entwässerung* besteht. (ChN. **64.** 63—64.) BODLÄNDER.

Icilio Guareschi, *Platinsulfocyanide und Sulfocyanplatinate.* In der Vermutung, dafs die Platinrhodanide gute Reagenzien auf Alkaloide sein würden, hat Vf. das Studium dieser bereits von BUCKTON u. anderen untersuchten Verbb. unternommen u. zunächst nach den Angaben BUCKTON's das Doppelsalz $K_2Pt(CNS)_6$ dargestellt, welches, aus A. krystallisiert in dieser Zus., aus W. krystallisiert dagegen mit 2 Mol. Krystallwasser erhalten wurde. Letzteres entweicht in wenigen Stunden über Chlorcalcium, übrigens verwittert das Salz nicht so leicht an der Luft, als dies WYROUBOFF angegeben, der dasselbe durch Digestion einer 10%ig. Lsg. von Rhodankalium mit wenig Platinchlorid erhalten hatte. Beide Salze, u. zwar das nach BUKTON's Methode durch Einw. von Kaliumplatinchlorid auf Rhodankalium u. das nach WYROUBOFF in der eben angedeuteten Weise erhaltene Salz sind identisch, obwohl die Rkk. in beiden Fällen verschieden sind, denn die Rk. nach BUCKTON verläuft nach Gleichung I, während die nach WYROUBOFF nach der Gleichung II verläuft:

$$\text{I}\quad 6(KCNS) + K_2PtCl_6 = 6KCl + K_2Pt(CNS)_6$$
$$\text{II}\quad 8(KCNS) + H_2PtCl_6 = 6KCl + K_2Pt(CNS)_6 + 2HCNS.$$

Es entsteht also bei II leicht erkennbare freie Rhodanwasserstoffsäure. Auch bei Anwendung des neutralen, nach NORTON's Vorschrift dargestellten Platinchlorids, $PtCl_4.4H_2O$, statt der Chlorplatinwasserstoffsäure entsteht dasselbe Salz, obwohl die Rk. etwas anders zu verlaufen scheint, worüber Vf. später näheres mitteilen will.

Das Kaliumsulfocyanplatinat, $K_2Pt(CNS)_6$, giebt mit vielen organischen Basen gut definierbare Ndd. u. kann als Unterscheidungsmittel für einige Alkaloide dienen. Die Sulfocyanplatinate der tertiären Amine sind weniger l. als die der entsprechenden sekundären u. primären Amine. In vielen Fällen haben die Sulfocyanplatinate der sekundären Basen einen niedrigeren F. als die der entsprechenden primären Basen. *Monomethylaminsulfocyanplatinat.* Das Chlorhydrat von Methylamin wird auch in konz. Lsg. nicht durch das Platinat $K_2Pt(CNS)_6$ gefällt, läfst man aber die Lsg. einige Tage stehen, so scheiden sich lange, rote, rhombische Prismen ab. *Dimethylaminsalz,* $[(CH_3)_2NH.HCNS]_2Pt(CNS)_4$, entsteht beim Vermischen auch der nicht stark konz. Lsgg. als Nd., lebhaft rote Prismen oder Nadeln, F. 160—170° unter Schwärzung, l. in k. W., mehr in h. W., ll. in A., unl. in Ä. *Trimethylaminsalz,* $[(CH_3)_3N]_2H_2Pt(CNS)_6$, wl. in k. W., ll. in A., unl. in Ä., rote Prismen, F. 175° unter Zers. *Äthylaminsalz* verhält sich ähnlich wie das Methylaminsalz. *Diäthylaminsalz,*

$[(C_2H_5)_2NH.HCNS]_2Pt(CNS)_4.2H_2O$. Die Lsg. von 1 Tl. des Chlorhydrates in 6 Tln. W. giebt mit Kaliumsulfocyanplatinat einen anfangs flüssigen Nd., der aber sofort krystallisiert, kurze Prismen oder rektanguläre, citronengelbe Blättchen, die, an der Luft getrocknet, bei 58—58,5°, im wasserfreien Zustande bei 79—80° schm., wl. in k. W., l. in h. W., ll. in A., unl. in Ä. *Triäthylaminsalz*, $[(C_2H_5)_3N.HCNS]_2Pt(CNS)_4$, scheidet sich beim Vermischen der mit HCl angesäuerten Lsg. des Triäthylaminchlorhydrates mit Kaliumsulfocyanplatinat als dichte rote Fl. aus, die beim Umrühren allmählich fest wird. Auch beim Umkrystallisieren aus W. wiederholt sich diese Erscheinung, goldgelbe Blättchen, die bei 165—167° schm. u. bei 180° sich zers., wl. in k. W., l. in h. W. u. in A., unl. in Ä. In derselben Weise wie die eben besprochenen Amine verhalten sich auch Propyl-, Butyl- u. Amylamin.

Äthylendiaminsalz, $C_2H_4N_2H_4.2HCNS.Pt(CNS)_4$, gelber Nd., der in W. wl. ist, schwärzt sich bei 140—150°. *Pentamethylendiaminsalz*, $C_5H_{14}N_2.H_2Pt(CNS)_6$, durch Fällen des Chlorhydrates mit dem Platinat dargestellt. Der anfangs entstehende Nd. wird bald krystallinisch u. bildet rötliche, nadelförmige Krystalle, die bei 160° sich zu bräunen beginnen u. bei 176° ganz schwarz werden, ohne zu schm., l. in A. u. W., unl. in Ä. *Diacetonaminsalz*, $\left[CH_3.CO.CH_2.C{<}^{(CH_3)_2}_{NH_2}\right]H_2Pt(CNS)_6$. Die warme Lsg. des Diacetonaminoxalates giebt mit dem Platinat einen krystallinischen Nd., der aus sd. W. in roten Prismen krystallisiert, l. in A., unl. in Ä., F. 165° unter Schwärzung. *Guanidinsalz*, $(C_6H_5N_3HCNS)_2Pt(CNS)_4$. Man erhält dasselbe in schönen, roten Krystallen, wenn man das Platinat mit dem überschüssigen Chlorhydrat der Base vermischt. Es entsteht auch ähnlich dem Kaliumsulfocyanplatinat, wenn man Rhodanguanidin mit Platinchlorid vermischt. Das Salz schwärzt sich bei 170 bis 175°, ohne zu schm.

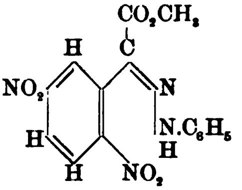
Anilinsalz, $[C_6H_5NH_2]_2Pt(CNS)_6$, dunkelrote Krystalle, welche bei 100—105° schm., l. in A. u. W., unl. in Ä. *α- u. β-Naphtylaminsalz*, $(C_{10}H_7NH_2)_2H_2Pt(CNS)_6$. Das α-Salz bildet einen dunkelgelben, das β-Salz einen hellgelben Nd. aus der wss. Lsg. der Chlorhydrate, beide Salze lassen sich etwas schwierig krystallisiert erhalten, an feuchter Luft leicht veränderlich, namentlich die α-Verb. Beide schm. zu einer braunen Fl., die α-Verb. bei 140°, die β-Verb. bei 120° ca. *p-Toluidin, Allylamin, Furfurin* werden in ähnlicher Weise gefällt. *Phenylhydrazin* reduziert die Lsg. des Sulfocyanplatinates. Das *Tetrahydro-β-naphtylamin* giebt einen gelben, krystallinischen Nd., der aus sternförmig gruppierten Nadeln besteht. *Pyridinsalz*, $(C_5H_5N)_2H_2Pt(CNS)_6$, entsteht als Nd. aus der wss. Lsg. des Chlorhydrates. Rote, an der Luft beständige Prismen, bei 100—105° veränderlich, bei 170—172° zu einer schwarzen Fl. schm., l. in h. W., wl. in k. W. Bei längerem Kochen mit W. tritt Zers. ein, wobei ein an Pt reicheres Prod. entsteht. *Piperidinsalz*, $(C_5H_{11}N)_2H_2Pt(CNS)_6$, scheidet sich anfangs als Fl. ab, die später zu citronengelben Prismen erstarrt, wl. in k. W., ll. in h. W. u. A. *Coniin* als Brom- oder Chlorhydrat wird in nicht zu verd. Lsg. durch K-Sulfocyanplatinat gefällt. Der Nd. ist ölförmig, rot u. läßt sich nicht krystallisieren. Die Lsg. von $^1/_{1000}$ Coniinbromhydrat wird nicht mehr gefällt, dagegen giebt *Nicotin* noch einen krystallinischen gelben Nd. auch bei einer Konzentration von $^1/_{8000}$. Derselbe ist in W. fast unl., u. somit kann man Coniin von Nicotin unterscheiden. *Sparteïnsalz*, schwefelgelber, pulverförmiger Nd. *α- u. β-Chinolinsalze*. Dieselben fallen als gelbe, mikrokrystallinische Ndd. aus, die α-Verb. ist dunkler. Auch wenige ccm einer Lsg. von 1 : 6000 werden noch gefällt. *Ephedrin, Apomorphin, Apocodeïn* werden durch das Platinat gefällt, *Glykosamin* nicht. *Cocaïn* u. *Ecgonin* werden ebenfalls gefällt.

Von Alkaloiden wurden ferner auf ihr Verhalten gegen das Platinat geprüft: *Strychnin, Brucin* u. *Cinchonin*. Die Prüfung der Empfindlichkeit der Rk. mit diesen u. anderen Alkaloiden ergab folgendes. Strychninlsg. 1 : 40 000, Trübung nach

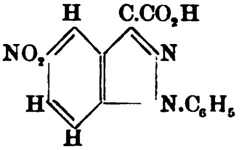
einiger Zeit, krystallinischer Nd. Brucin 1 : 18 000, Atropin 1 : 2000, Morphin 1 : 1000, Veratrin 1 : 10 000, Nicotin 1 : 3000, Codeïn 1 : 2000 geben sofortige Trübung. Chinin, Cinchonin, Chinidin, Cinchonidin 1 : 100 000 ebenfalls sofortige Trübung. Dasselbe bei Aspidospermin bei 1 : 40 000. (Giorn. della R. Acc. di Med. 1891; Sep.-Abdr. v. Vf. 1—20.) SACHSSE.

Max Dittrich u. Victor Meyer, *Über die Abkömmlinge des Dinitrophenylessigesters.* Der von ALEXANDER MEYER (88. 748) dargestellte Dinitrophenylessigester reagiert mit Diazobenzolsalzen u. giebt damit eine Verb., die nach der Annahme von V. MEYER kein Benzolazoderivat, sondern ein Hydrazon ist und die Konstitution I besitzt. In alkal. Lsg. spaltet die Verb. NO_2H ab, wird verseift u. verwandelt sich in Nitroindazolcarbonsäure, Formel II. Diese Annahme liefs sich bisher direkt durch

I

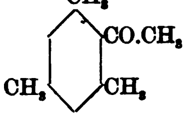


II

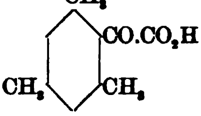


Darst. charakteristischer Spaltungsprodd. nicht beweisen, weil der Körper sehr beständig ist, u. namentlich die Reduktion u. Eliminierung der Nitrogruppen kaum gelingt. Durch Reduktion mittels einer alkoh. Lsg. von Zinnchlorür wurde aus dem Ester $C_6H_3(NO_2)_2C<^{CO_2.CH_3}_{N.NH.C_6H_5}$ eine Verb. erhalten, die vielleicht das Hydrazon des Nitroisatins darstellt, aber noch näher untersucht werden mufs.

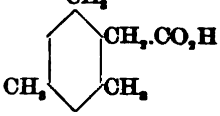
Ist die Annahme von V. MEYER über die Konstitution des Dinitrophenylessigesters und die bei Abspaltung von HNO_2 erfolgende Rk. richtig, so darf diese Abspaltung nur bei solchen Körpern stattfinden, bei denen eine Nitrogruppe zu dem C-Atom o-Stellung einnimmt. Die Vff. stellten deshalb, vom Mesitylen ausgehend, unter Zwischenbildung der folgenden Verbb. den *Dinitromesitylessigsäuremethyläther* dar:



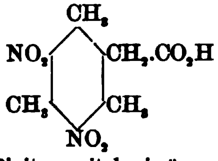
Mesitylmethylketon
Fl. K. 235—236°.



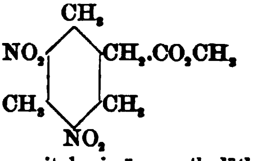
Mesitylglyoxylsäure
F. 112—115°.



Mesitylessigsäure
F. 166—167°.



Dinitromesitylessigsäure
F. 243°.



Dinitromesitylessigsäuremethyläther
F. 140—141°.

Es gelang aber nicht, den Äther, der in A. swl. ist, mit Diazobenzolchlorid oder -sulfat zur Rk. zu bringen. Zur Darst. einer dem Hydrazon von Formel I analogen Verb. wurde deshalb die *Mesitylglyoxylsäure* dinitriert, die *Dinitromesitylglyoxylsäure*, deren F. 178—180° ist, u. deren Hydrazon bei 202° unter Zers. schm., wurde in den

bei 158—160° schm. Methylester übergeführt und dieser in das bei 197—198° schm. Hydrazon, $C_6(CH_3)_3(NO_2)_2C:(N.NHC_6H_5)CO_2CH_3$. Dasselbe geht beim Lösen in Kalilauge in das Kalisalz über unter Ersatz des Imidwasserstoffes, aber ohne daſs Verseifung oder Abspaltung der NO_2-Gruppe stattfindet.

War so indirekt der Beweis geliefert, daſs eine NO_2-Gruppe in der o-Stellung zur $CO.CO_2H$-Gruppe stehen müsse, damit Indazolbildung eintrete, so sollte dieser Beweis noch dadurch ergänzt werden, daſs das der Mesitylglyoxylsäure isomere Derivat der Pseudocumylglyoxylsäure, in welchem die o-Stellung vorhanden wäre, dargestellt würde, welches die Indazolbildung hätte geben müssen. Als Ausgangspunkt diente das nach dem Verfahren von FRIEDEL u. CRAFTS gewonnene *Pseudocuminylmethylketon*, $C_6H_2(CH_3)_3CO.CH_3$, K. 249—252°, welches in die *Pseudocumylglyoxylsäure*, $C_6H_2(CH_3)_3CO.CO_2H$, F. 75°, nach dem Verfahren von GLÜCKSMANN übergeführt wurde. Es gelang nicht, aus der Säure ein Dinitroderivat herzustellen, vielmehr trat Verharzung ein, u. nur eine geringe Menge vermutlich eines Mononitroderivates wurde gewonnen. Der weitere Beweis der Notwendigkeit der o-Stellung zwischen der NO_2- u. $CO.CO_2H$-Gruppe für die Indazolbildung konnte deshalb nicht geführt werden. (A. **264**. 129—49; Heidelberg.) BODLÄNDER.

Ch. Rabaut, *Einwirkung von Benzylchlorid auf o- und p-Toluidin.* Vf. beschreibt weitere Derivate des von ihm früher (**91**. II. 56) dargestellten Benzyl-o-toluidins. Das *Methylbenzyl-o-toluidin*, $C_6H_4.CH_3{}^1N^2<^{CH_3}_{CH_2.C_6H_5}$, isomer mit dem Benzylxylidin, $C_6H_3(CH_3)_2.NHCH_2.C_6H_5$, von GABLIN-GONNET, erhält man durch Erhitzen von gleichen Molekülen Benzyl-o-toluidin u. Jodmethyl. Schwach gelbliche Fl., welche unter 15 mm Druck bei 210—215° sd., ohne basische Eigenschaften. Aus dem Benzyl-o-toluidin läſst sich eine Sulfosäure darstellen, die später genauer untersucht werden wird. *Benzyl-p-toluidin*, $C_6H_4.CH_3{}^1NH^4CH_2.C_6H_5$, entsteht durch Einwirkung von Benzylchlorid auf p-Toluidin. Bei gewöhnlicher Temperatur, u. selbst bei 0° noch ölförmig, während das Dibenzylderivat des p-Toluidins bei 54,5—55° schm. u. das Benzyl-o-toluidin bei 56—57° schm. Die Salze des Benzyl-p-toluidins sind weiſs, gut krystallisierbar‘ wenig l. in k. W., durch h. W. sich l. zersetzend. Die Äthyl- u. Methylderivate dieser Base erhält man, indem man mit den entsprechenden Jodiden erhitzt. *Benzyläthyl-p-toluidin* bildet eine gelbliche Fl., die unter 10 mm Druck bei 200—210° sd. Das diesem ähnliche *Benzylmethyl-p-toluidin* siedet unter 30 mm Druck bei 210—220°. Beide Verbb. haben keine basischen Eigenschaften. *Benzoylbenzyl-p-toluidin*, $C_6H_4.CH_3.NCO.C_6H_5.CH_2.C_6H_5$, entsteht aus Benzoylchlorid u. Benzyl-p-toluidin. Es bildet weiſse Krystalle, unl. in W., die bei 87—88° schm., verbindet sich nicht mit Säuren. Mit Salpetersäure entstehen wahrscheinlich mehrere Nitroprodd., die weiter untersucht werden sollen. (BPar. [3.] **6**. 137—40. 5/8.) SACHSSE.

Th. Curtius u. **K. Thun**, *Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Monoketone und o-Diketone.* Diamid reagiert mit Ketonen in saurer Lsg. gar nicht, weil die Kondensationsprodd. schon in der Kälte durch Säuren zers. werden. Man erhält die Kondensationsprodd. durch Einw. von Hydrazinhydrat auf die Ketone, mit oder ohne Zusatz von A. — A. *Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Monoketone* 1. Trägt man die Ketone in überschüssiges $N_2H_4.H_2O$ ein, so entstehen sekundäre, unsymmetrische Hydrazine (I) von sehr unbeständiger Natur, die sich schon in der Kälte in sehr beständige Azine umwandeln (II):

$$\text{I. } R_2CO + N_2H_4.H_2O = R_2C:N.NH_2 + 2H_2O;$$
$$\text{II. } 2R_2C:N.NH_2 = R_2C:N.N:CR_2 + N_2H_4.$$

2. Dieselben Azine entstehen direkt, wenn man die berechnete Menge $N_2H_4.H_2O$ zu 2 Mol. Keton hinzufügt:

$$R_2CO + H_2N.NH_2.H_2O + COR_2 = R_2C:N.N:CR_2 + 3H_2O,$$

also ganz analog den Aldazinen und werden deshalb: „*Ketazine*" genannt, obwohl dieselben Derivate des Azimethylens $CH_2{=}N.N{=}CH_2$ sind. Da in den Monoketonen der Keto-O durch die Gruppe $(N{-}NH_2)''$ ersetzt wird, so ist die Konstitutionsformel für die Aldazine wie für die Ketazine wahrscheinlich: $R_2C{=}N{-}N{=}CH_2$. — Ketazine sind unzers. destillierbar; solche mit aliphatischen Alkylen flüssig und von D. < 1, solche mit aromatischen Resten dagegen fest. Ketazine sind ll. in A. und Ä., die untersten Glieder auch l. in W., ziemlich leicht zers. durch verd. Säuren, sehr beständig gegen Alkalien u. alkal. Reduktionsmittel; sie reduzieren FEHLING'sche Lsg. nicht, ammoniak. $AgNO_3$-Lsg. erst durch langes Sd. oder Stehen; werden am Licht u. an der Luft gelb gefärbt.

1. *Bisdimethylazimethylen*, $(CH_3)_2C:N.N:C(CH_3)_2$, aus $N_2H_4.H_2O$ und Aceton, wasserhelle, lichtbrechende Fl. von Coniingeruch, K. 131°, $D_{21,5}$. 0,8365, ll. in A., Ä. u. W. — 2. *Bismethyläthylazimethylen*, $\frac{CH_3}{C_2H_5}{>}C:N.N:C{<}\frac{CH_3}{C_2H_5}$, hat schwächeren Geruch als 1., K. 168—172°; bei 12 mm 75°, $D_{24}{}^0$. 0,8335, Fl. — 3. *Bismethylpropylazimethylen*, $\frac{CH_3}{C_3H_7}{>}C:N.N:C{<}\frac{CH_3}{C_3H_7}$, Fl., $K_{(12\,mm)}$. 95°, $D_{24}{}^0$. 0,8330. — 4. *Bismethylhexylazimethylen*, $\frac{CH_3}{C_6H_{13}}{>}C:N.N:C{<}\frac{CH_3}{C_6H_{13}}$, schwach gelbliche Fl. von basischem Geruch, $K_{(12\,mm)}$. 150°, $D_{24}{}^0$. 0,8360. — 5. *Bisdiäthylazimethylen*, $(C_2H_5)_2C:N.N:(C_2H_5)_2$, $K_{(12\,mm)}$. 92°, $D_{24}{}^0$. 0,836. — 6. *Bismethylphenylazimethylen*, $\frac{CH_3}{C_6H_5}{>}C:N.N:C{<}\frac{CH_3}{C_6H_5}$, gelbe, anisotrope Prismen, ll. in h. A., swl. in k. A., unl. in W., F. 121°, K. $> 360°$.

B. *Einwirkung von Hydrazinhydrat auf o-Diketone.* Die Ketosauerstoffatome werden successive durch $(N_2H_2)''$ ersetzt. Kocht man 1 Mol. $N_2H_4.H_2O$ mit 1 Mol. Benzil in alkoh. Lsg. nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5CO \end{matrix} + \begin{matrix} NH_2 \\ NH_2.H_2O \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5C(N_2H_2) \\ C_6H_5CO \end{matrix} + 2H_2O,$$

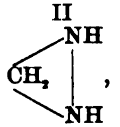
so entsteht die Verb. (I), die ein Benzoylphenylderivat des Hydrazimethylens (II) darstellt:

I

$$\begin{matrix} C_6H_5C{<}\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}, \\ | \\ C_6H_5CO \end{matrix}$$

Benzoylphenylhydrazimethylen

II



III

$$\begin{matrix} C_6H_5{-}C{=}(N_2H_2) \\ C_6H_5{-}CO \end{matrix} + N_2H_4.H_2O = \begin{matrix} C_6H_5{-}C{=}(N_2H_2) \\ C_6H_5{-}C{=}(N_2H_2) \end{matrix} + 2H_2O$$

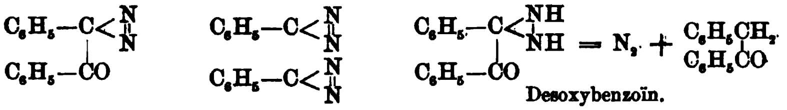
Diphenylbishydrazimethylen.

Kocht man dagegen 1 Mol. Benzil mit 2 Mol. $N_2H_4.H_2O$ in alkohol. Lsg. mehrere Tage oder unter Druck, so entsteht (III) Diphenylbishydrazimethylen. Aus Diacetyl entsteht schon in der Kälte Dimethylbishydrazimethylen.

Benzoylphenylhydrazimethylen u. Analoge sind keine unsymmetrischen Hydrazine von basischem Charakter, sondern schwache Säuren; sie kondensieren sich nicht mehr in wss. Lsg. mit Aldehyden, bilden durch Oxydation nicht Tetrazo-, sondern Azokörper, werden durch verd. Säuren und Alkalien nur schwer angegriffen, destillieren nicht unzers. und werden durch W. nicht verändert. Durch Schütteln in Bzllsg. mit HgO entsteht aus I Benzoylphenylazomethylen (IV), das sich ganz wie Azomethylencarbonsäure (Diazoessigsäure) und Methylazomethylendicarbonsäure (Diazobernsteinsäure) verhält.

Diphenylbishydrazimethylen liefert, mit HgO behandelt, die Verb. V, die sich jedoch spontan unter N-Entwickelung zers. u. Tolan, $C_6H_5C \vdots CC_6H_5$, hinterläßt.

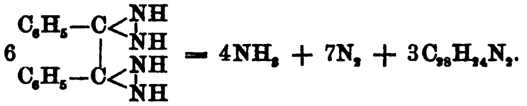
IV V VI



Desoxybenzoïn.

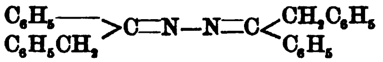
Beim Erhitzen für sich spaltet sich Benzoylphenylhydrazimethylen nach Gleichung VI, Diphenylbishydrazimethylen nach Gleichung VII:

VII

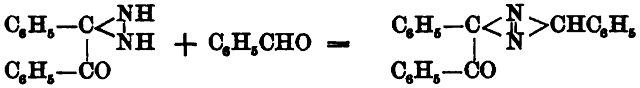


Die Verb. $C_{28}H_{24}N_2$ ist in allen Rkk. eine echte Aziverb.: wird durch HgO nicht verändert, wird durch sd. Mineralsäuren in Hydrazinsalz und Desoxybenzoïn glatt zers. u. liefert beim Erh. für sich Bisbenzylphenylazimethylen der Konstitution VIII:

VIII

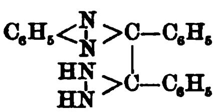


Analogon der unsymmetrischen Azibernsteinsäure. — 1. *Dimethylbishydrazimethylen*, farblose, glänzende Prismen, F. 158°, swl. in W. u. k. Bzl. — 2. *Dimethylaziäthan*, $\begin{matrix}CH_3C{=}N\\ CH_3C{=}N\end{matrix}$, aus 1 Mol. Diacetyl und 1 Mol. $N_2H_4.H_2O$. Mattgelbes, mikr. Pulver, F. > 270°. Wird durch Reiben eminent elektrisch. — 3. *Benzoylphenylhydrazimethylen*, weiße Krystallschuppen, F. 151° (u. N-Entwicklung). Giebt sehr empfindliches Ag-Salz. *Derivate*. Beim Destillieren entsteht Desoxybenzoïn und N. Mit Aldehyden, z. B. Benzaldehyd, kondensiert es sich wie folgt:



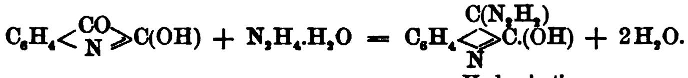
Benzoylbenzalazin.

4. *Benzoylisobenzalazon*, glänzende, hochgelbe Prismen, F. 150°, unl. in W., swl. in h. A., ll. in h. Bzl. Unter Einw. von $N_2H_4.H_2O$ wird die CO-Gruppe durch $(N_2H_2)''$ ersetzt:



gleichzeitig aber unter Regenerierung von Benzoylphenylhydrazimethylen Benzalhydrazin, $C_6H_5CH:N.NH_2$, gebildet. — 5. *Benzoylphenylazomethylen* (IV), orangerote Tafeln, F. 63° (unter N-Entwicklung). — 6. *Diphenylbishydrazimethylen* (III), farblose Nadeln, F. 147°. — 7. *Unsymmetrisches Dibenzylazin* (Bisphenylbenzylazimethylen) (VIII), gelbe glänzende Nadeln, F. 161—162°. — (Jpr. [NF.] **44**. 161—86. [Erlangen. Juli 1889. Kiel. Juni.].) HEFELMANN.

Th. Curtius u. **K. Thun**, *Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Isatin und auf Phenole*. A. *Isatin* verhält sich gegen $N_2H_4.H_2O$ wie die o-Diketone (vgl. vor. Ref.):



Hydrazisatin

Hydrazisatin zersetzt sich beim Schm. fast glatt in Oxindol und N, analog der Zers. des Benzoylphenylhydrazimethylens in N u. Desoxybenzoïn. Das O der CO-Gruppe im Isatin ist daher sehr wahrscheinlich durch (NH.NH) ersetzt. Mit HgO oxydiert, giebt Hydrazisatin eine nicht näher unters. Azoverb.

1. *Hydrazisatin*, blaſsgelbe Nadeln (aus h. W.), F. 219° (u. Zers.), matt strohgelbe Tafeln aus h. A.; swl. in sd. W., A., Ä. u. Bzl. Base u. Säure zugleich; Ag-Salz rot u. swl. in W.; reduziert neutrale Ag-Lsg. sehr allmählich.

B. Aus äquimolekularen Mengen von *Phenol* oder *Hydrochinon* und $N_2H_4.H_2O$ bilden sich nur Diammoniumsalze dieser Körper: $C_6H_5(OH)N_2H_4$, Phenoldiammonium und $C_6H_4<^{(OH)^1}_{(OH)^4}>N_2H_4$, Hydrochinondiammonium; sehr leicht zers. in seinen Komponenten.

1. *Phenoldiammonium*, weiſser Körper, F. 55—57°, beim Übergieſsen von trocknem Phenol mit $N_2H_4.H_2O$. — 2. *Hydrochinondiammonium*, derbe, weiſse, unbeständige Krystalle, F. 154° (unter Zers.), Rk. ungemein heftig. (Jpr. [NF.] **44**. 187—91. [Erlangen. Juli 1889: Kiel. Juni.].) Hefelmann.

Th. Curtius u. **F. Rauterberg**, *Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benzophenon*. $N_2H_4.H_2O$ reagiert mit Benzophenon erst bei 130—150° im Druckrohr; es bildet sich jedoch kein Azin, $R_2:C=N-N=C:R_2$, sondern das sekundäre *Diphenylmethylenhydrazin*, $(C_6H_5)_2C:N-NH_2$, welches den schon bekannten unsymmetrischen Hydrazinen der fetten u. aromatischen Reihe ähnlich ist, nur ist ein NH_2 mit einem einzigen fetten C verbunden. Die Verb. ist eine echte Base, kondensiert sich nicht in wss. Lsg. mit Aldehyden, liefert eine Tetrazoverb. u. bildet beim anhaltenden Erhitzen für sich, durch Sd. mit J-Tinktur etc., stets dasselbe Bisdiphenylazimethylen:

$$2(C_6H_5)_2=C:N-NH_2 = (C_6H_5)_2=C=N-N=(C_6H_5)_2 + N_2H_4;$$
$$2(C_6H_5)_2=C:N-NH_2 + 2J_2 = (C_6H_5)_2:C:N-N:C:(C_6H_5)_2 + N_2 + 4HJ.$$
Bisdiphenylazimethylen.

Im Benzophenon wird die CO-Gruppe durch $(N-NH_2)''$ ersetzt. Die Verb. zerfällt bei Ggw. verd. Mineralsäuren leicht in Benzophenon u. Hydrazinsalz; gegen Alkalien ist es relativ stabil.

1. *Diphenylmethylenhydrazin*, schneeweiſse, derbe, lange Prismen, F. 98° $K_{(55\,mm)}$. 225—230°, unlöslich in W., ll. in Ä. u. Bzl. — *Chlorhydrat*, $(C_6H_5)_2C=N-NH_2HCl$, weiſse Nädelchen, F. 183°. — *Acetylverbindung*, $(C_6H_5)_2C=N-NH(CH_3CO)$, weiſse Prismen, F. 107°. — *Benzoylverbindung*, $(C_6H_5)_2C=N-NH(C_6H_5CO)$, derbe, groſse Prismen, F. 116,5°. — 2. *Bisdiphenylazimethylen*, am besten durch Einw. von J-Tinktur auf Diphenylmethylenhydrazin erhalten, schmale, hellgelbe Prismen. Zers. sich beim Sd. mit Säuren in 2 Mol. Benzophenon u. 1 Mol. Hydrazinsalz. — 3. *Diphenylmethylentetrazon*, $(C_6H_5)_2C=N-N=N-N=C(C_6H_5)_2$, aus Diphenylmethylenhydrazin in Bzllsg. mit HgO, tiefrotes, erstarrendes Öl; schm. bei Zimmerwärme und zersetzt sich in N u. Diphenylketazin oder Bisdiphenylazimethylen; J, Br und HCl spalten die Verb. in gleichem Sinne. HBr dagegen wirkt wie folgt ein:

$$(C_6H_5)_2C=N-N=N-N=C(C_6H_5)_2 + 2HBr = 2N_2 + 2BrHC=(C_6H_5)_2$$

(Diphenylbrommethan), entspr. der Zers. einer Azoverb. durch Halogenwasserstoff. — 4. *Diphenylmethylenbenzalazin*, $(C_6H_5)_2C:N-N-HCl.C_6H_5$, schwefelgelbe Nadeln, F. 75°, ll. in A., Ä., unl. in W. — 5. *Diphenylmethylencinnamalazin*, $(C_6H_5)_2C:N-N:CH.CH:CH.C_6H_5$, citronengelbe Nadeln, F. 98°. — Chloral zers. in Diphenylketazin. — 6. *Diphenyldimethylazimethylen*, $(C_6H_5)_2C=N-N=C(CH_3)_2$, aus Base u. Aceton, gelblich grüne Krystalle, F. 60,5°, ll. in A., Ä. u. Bzl. — 7. *Diphenylmethylcinnamalazimethylen*, $(C_6H_5)_2C:N-N:C<^{CH_3}_{CH:CHC_6H_5}$, gelbe Prismen, F. 126°. — 8. *Di-*

phenylmethylphenylazimethylen, $(C_6H_5)_2C:N.N:C<{CH_3 \atop C_6H_5}$, aus Base und Acetophenon, glänzende, goldgelbe Prismen, F. 105°, ll. in A., Ä. und Bzl. — 9. *Bisdiphenylazimethylen*, $(C_6H_5)_2C:N—N:C(C_6H_5)_2$, synthetisch aus Diphenylmethylenhydrazin und Benzophenon bei 150° dargestellt. (Jpr. [NF.] **44**. 192—207. Kiel. Chem. Inst. Univ.)
HEFELMANN.

Victor Meyer, *Rhodanbenzyl*. Der Vf. wollte prüfen, ob ebenso wie im Benzylcyanid, auch im Benzylrhodanid die Methylenwasserstoffatome durch Alkyle ersetzt werden könnten, und erwärmte deshalb Rhodanbenzyl mit einer alkoh. Lösung von Natriumäthylat u. Chlorbenzyl. Es entstand dabei aber nach der Gleichung:

$$C_7H_7CSN + 2NaOH + C_7H_7Cl = NaCl + NaCN + H_2O + {C_7H_7 \atop C_7H_7}>S + O$$

Schwefelbenzyl und bei Dest. des mit W. gewaschenen Prod. *Stilben*. (A. **264**. 125. Heidelberg.)
BODLÄNDER.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle. 17. Abhandl. I. Verhalten des Pinens gegen Brom.* Um zu entscheiden, ob Pinen zwei oder vier Atome Brom addiere, wurde ganz trocknes Pinen in trocknem Tetrachlorkohlenstoff gelöst, u. Brom wurde tropfenweise zugefügt. Bis zu dem Verhältnisse von zwei Atomen Brom auf 1 Mol. Pinen wurde das zugefügte Brom sofort unter Erwärmung aufgenommen. Dann bleibt die Farbe des Broms bestehen, aber nach einiger Zeit verschwindet sie wieder, bis vier Atome Brom von dem Pinen aufgenommen sind; das entstandene Prod. ist aber keine Additions-, sondern eine Substitutionsverb., da HBr dabei auftritt. Additionell wird nur 1 Mol. Brom aufgenommen. Behandelt man das Additionsprod. mit alkoh. Kali, so wird nur wenig HBr abgespalten unter Bildung eines bei 162—175° sdd. Kohlenwasserstoffes, der wahrscheinlich gar kein Cymol oder doch nur in höchst geringen Mengen enthält. Die Hauptmenge des Kohlenwasserstoffes besteht aus *Camphen*, K. 159—160°. Bei Destillation der durch Einw. von Kali auf das Additionsprod. erhaltenen M. mit Wasserdämpfen bleibt *Pinendibromid* zurück. Dasselbe, von der Formel $C_{10}H_{16}Br_2$, ist in k. A. swl., in warmem Essigäther u. in Chlf. leichter l., krystallisiert in farblosen, sechseckigen Krystallen u. hat F. 169—170°. Durch alkoh. Kali wird dem Pinendibromid, welches direkt durch Addition von Brom zu Pinen u. nicht durch Einw. von Brom auf die anderen Reaktionsprodd., Pinenbromhydrat u. Camphen, entsteht, HBr nur schwer entzogen; leichter gelingt dies durch Behandlung mit Anilin, u. dabei entsteht Cymol, welches durch Überführung in Terephtalsäure u. Oxypropylbenzoësäure, F. 156 bis 157°, nachgewiesen wurde.

II. *Verhalten der gebromten Derivate der Limonen-, resp. Dipentenreihe.* Bei der Darst. von dem bei 104—105° schm. rechtsdrehenden Limonentetrabromid entstehen bei verschiedenen Versuchsbedingungen in wechselnden Mengen sirupöse Nebenprodd., die wahrscheinlich ein flüssiges isomeres Tetrabromid enthalten, welches bisher aber nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Vielleicht stehen das flüssige u. das feste Tetrabromid in demselben Verhältnisse der physikalischen Isomerie zueinander, wie die maleïnoiden u. fumaroiden Modifikationen der Hexahydroterephtalsäure von BAEYER. Bei der Zers. des festen Tetrabromides mit alkoh. Kali werden immer nur drei Atome Br abgespalten, u. es entsteht das *Monobromid*, $C_{10}H_{15}Br$, welches K_{18-15}. 140—145°, D^{20}. 1,217 besitzt u. ziemlich stark rechts dreht; mit dem Monobromcymol ist es demnach nicht identisch. Durch Behandlung der Lsg. des Monobromids in Eg. mit HBr in der Kälte werden wieder 3 Mol. HBr addiert; das entstandene Tetrabromid ist aber nicht das Limonentetrabromid, sondern *Dipententetrabromid*, welches sonst auch bei Vereinigung von Rechts- u. Linkslimonentetrabromid entsteht; es ist optisch inaktiv u. hat F. 123°. Dafs kein Mono-

bromcymol bei der Abspaltung von 3 HBr aus Limonentetrabromid entsteht, erklärt sich vielleicht durch die Annahme, daſs das Limonentetrabromid kein einfaches Additionsprod. des Limonens ist, sondern durch Anlagerung von HBr an ein substituiertes Limonen entsteht. Energischer wie alkoh. Kali wirkt *Anilin* auf Limonentetrabromid ein; von den Reaktionsprodd. wurden Propylbenzol u. Cymol, u. zwar Isopropylmethylbenzol, nachgewiesen; die Ausbeute war sehr gering.

Um zu prüfen, ob die Tetrabromide der Terpene auch bei Einw. von Brom auf die Hydrobromide entstehen, wurde Dipentendihydrobromid in Eg.-Lsg. mit Brom behandelt. Es wurde aber dabei kein Tetrabromid, sondern ein *Tribromid*, $C_{10}H_{17}Br_3$, in bei 110° schm. weiſsen Blättern erhalten; dieses geht bei Behandlung mit Natriumäthylat in einen dem Cymol isomeren Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{14}$, über; derselbe hat K. 183°, D^{20}. 0,863 u. das Brechungsvermögen n_D 1,49693, auch der Geruch ist von dem des Cymols verschieden. Der Kohlenwasserstoff addiert in Eg.-Lsg. Brom und geht in das bei 154—155° schm. *Tetrabromid* über, das nach Untersuchung von **Hintze** asymmetrisch krystallisiert (a : b : c = 0,393 60 : 1 : 0,355 57 α 89° 11′, β 100° 19′, γ 84° 19,5′.) Daneben entsteht eine damit isomere Verb. vom F. 103—104°, welche nicht krystallisiert erhalten werden konnte u. die mit dem gut krystallisierenden Tetrabromid nicht identisch ist. (A. **264**. 1—32. Göttingen 16/3.) Bodl.

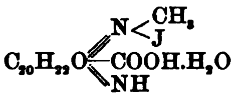
Guerbet, *Einwirkung von unterchloriger Säure auf Campher.* Der Campher wurde in Chloroformlösung angewandt. Das in A. gelöste Prod. der Rk. wird mit Kaliumacetat behandelt, dann mit Kali verseift. Es entsteht ein Körper $C_{10}H_{18}O_2$, welchen man der Lsg. entzieht, indem man dieselbe ansäuert und mit Ä. erschöpft. Die Verb. ist ölförmig, in W. wl., dem sie saure Rk. erteilt, l. in A. und Ä. Sie verbindet sich mit Alkalien zu gut krystallisierenden Salzen. Bei dem Vers., sie zu destillieren, verliert die Verb. selbst im Vakuum 1 Mol. W. und bildet den von Kachler und Spitzer beschriebenen Oxycampher $C_{10}H_{16}O_2$. (BPar. [3.] **6**. 130. [19/7.*].) Sachsse.

P. Heermann, *Über Nitroderivate des α-Naphtoläthyläthers.* Mononitro-α-naphtoläthyläther erhält man, wenn man α-Naphtoläthyläther bei Ggw. eines Verdünnungsmittels, z. B. Eg., nitriert, am besten im $2^1/_2$—3fachen Gew. Eg. l. und unter 20° mit der $1^1/_2$fachen theoretischen Menge HNO_3 von D. 1,43 langsam nitriert. — 1. *α_2-α_1-Nitronaphtoläthyläther*, pikrinsäuregelbe Nadeln, F. 116—117°. — 2. *β_1-α_1-Nitronaphtoläthyläther*, aus der Mutterlauge von 1, hellgelbe Nadeln, flüchtig mit Wasserdämpfen, F. 84°. Indifferent gegen alkoh. NH_3. — 3. *Dinitronaphtoläthyläther* aus Verb. 1 entsteht: a. *α_2-β_1-α_1-Dinitronaphtoläthyläther*, hellgelbe Nadeln, F. 92 bis 93°, l. in PAe.; b. *α=α_2-α_1-Dinitronaphtoläther*, silberglänzende Blättchen, F. 188°, unl. in PAe. Unter gewissen Bedingungen geht die Nitrierung des α_2-α_1-Nitronaphtoläthyläthers weiter, unter partieller Abspaltung von C_2H_5, und es entstehen Tri- und Tetranitroprodd., in A. leichter l. als α-α_2-α_1-Dinitronaphtoläther und aus dessen alkoh. Mutterlauge darstellbar. — 4. *Trinitronaphtoläther* (α=α_2-β_1-α_1), kleine hellgelbe Blättchen, F. 170—171°. — 5. *Tetranitronaphtol*, feine citronengelbe Nädelchen, F. 215°. — 6. *Dinitronaphtoläthyläther aus β_1-α_1-Nitronaphtoläthyläther.* Neben geringen Mengen α_2-β_1-α_1-Dinitroprod. eine Verb., gelbe Nadeln, F. 132°. — Bei direkter Nitrierung des α-Naphtoläthers mit HNO_3 (D. 1,42) entstehen α_2-β_1-α_1 u. α=α_2-α_1-Dinitronaphtoläther. (Jpr. [NF.] **44**. 237—45. [Juni.] Freiburg i. B. Universität.) Hafelmann.

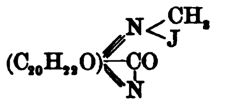
Julius Tafel, *Über Strychnin.* Löbisch u. Schoop haben (**87**. 276) bei Behandlung von Strychnin mit alkoh. Kali eine Strychnol genannte Verb. erhalten, die aber nicht die Formel $C_{21}H_{26}N_2O_4$ besitzt, sondern, wie der Vf. nachwies (**90**. II. 665), die Formel $C_{21}H_{24}N_2O_3$, also durch Aufnahme von einem Molekül W. aus dem Strychnin entstanden ist. Neben Strychnol entsteht eine damit isomere Verb., die

Isostrychninsäure (s. u.), u. zwar in um so gröfserer Menge, je höher die Temperatur ist. Das Strychnol ist kein Phenol, sondern eine Imidosäure, u. der Vf. nennt die Substanz deshalb *Strychninsäure*. Die Anwesenheit der Imidogruppe geht daraus hervor, dafs bei Einwirkung von salpetriger Säure ein Nitrosamin, das *Strychninsäurenitrosamin*, entsteht; dasselbe, $C_{20}H_{22}ON{<}^{N.NO}_{CO_2H}$, liefert die LIEBERMANN'sche Rk., sein salzsaures Salz hat 1 Mol. Krystallw. Da die Strychninsäure sich bei Einwirkung von Mineralsäuren in Strychnin zurückverwandelt, so gelingt es nicht, die Imidogruppe durch Einführung von Säureradikalen oder die Carboxylgruppe durch Esterbildung direkt nachzuweisen; dagegen geht die Existenz beider Gruppen aus dem Verlaufe der Methylierung des Körpers hervor. Behandelt man strychninsaures Natron in alkoh. Lsg. mit Jodmethyl in der Kälte, so entsteht das Natronsalz der *Jodmethylstrychninsäure*, aus deren Lsg. die freie Säure durch verd. Mineralsäure oder Essigsäure gefällt wird. Die Säure I enthält noch die Imidogruppe, da sie mit salpetriger Säure ein Nitrosamin giebt, u. daraus ergiebt sich, dafs sich das Jodmethyl an das zweite Stickstoffatom des Strychnins angelagert hat. Das Natronsalz der Säure enthält ein Molekül Krystallwasser, das Silbersalz bildet einen farblosen, gelatinösen Nd. (s. u.). Ebenso wie Strychninsäure bei Behandlung mit warmen verd. Säuren W. abspaltet u. in Strychnin verwandelt wird, geht die Jodmethylstrychninsäure bei gleicher Behandlung in das nämliche *Strychninjodmethylat* über, welches aus Strychnin durch Anlagerung von Jodmethyl entsteht, dem somit die Formel II zukommt. Erhitzt man das Natronsalz der Jodmethylstrychninsäure in methylalkoholischer Lsg. mit überschüssigem Jodmethyl, so entstehen zwei Körper, $C_{23}H_{29}N_2O_3J$ u. $C_{24}H_{31}N_2O_3J$, von denen der erstere in wss. Lsg. sauer reagiert, aus dem zweiten durch Verseifung entsteht u. in denselben bei Behandlung mit methylalkoh. HCl übergeht. Der erste Körper ist sonach eine Carbonsäure, die *Jodmethylmethylstrychninsäure* (III), die zweite deren *Methylester* (IV).

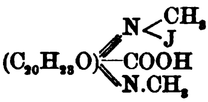
I



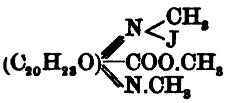
II



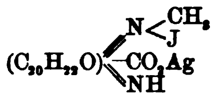
III



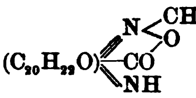
IV



V

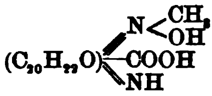


VI

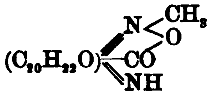


Das Silbersalz der Jodmethylstrychninsäure zerfällt beim Erwärmen mit W. in Jodsilber u. eine Verb. $C_{22}H_{26}N_2O_3$, welche mit dem aus Strychninjodmethylat gewonnenen *Methylstrychnin* identisch ist. Dasselbe ist nach seiner Entstehung aus dem Silbersalze (V), resp. dem Methylstrychniniumhydroxyd (VI), ein Betaïn, und zwar das *Methylbetaïn der Strychninsäure* (VIII), u. unter intermediärer Bildung von Strychninsäuremethylhydroxyd (VII) entstanden.

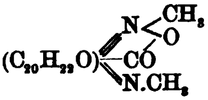
VII



VIII



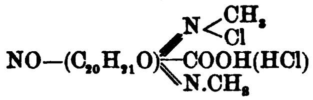
IX



Bei der Einw. von Jodmethyl auf Methylstrychnin entsteht ein Gemisch mehrerer Körper, die schwer voneinander zu trennen sind; das alkaliunlösliche Produkt besteht wahrscheinlich aus zwei Jodmethylaten, dem *Strychninjodmethylat*, $C_{22}H_{25}N_2O_2J$,

u. dem *Jodmethylmethylstrychninsäureester*, $C_{24}H_{31}N_2O_3J$; ein in Alkalien l. Produkt ist vermutlich die *Jodmethylmethylstrychninsäure*, u. diese sowohl, wie ihr Ester geben bei Behandlung mit Silberoxyd *Dimethylstrychnin*. Dasselbe ist ebenso wie das Methylstrychnin ein Betaïn, u. ist aus dem Methylstrychnin hervorgegangen durch Methylierung der Imidogruppe, hat also die Formel (IX). Während das Methylstrychnin mit salpetriger Säure ein Nitrosamin bildet, giebt das Dimethylstrychnin damit in salzsaurer Lsg. einen Nitrosokörper, der sich in W. u. w. A. mit intensiv gelber Farbe l., die bei Zusatz von Natronlauge erst in Braunrot, dann in Olivgrün übergeht. Der Körper entspricht ganz dem Nitrosodimethylanilin u. hat die Formel (X). Die Analogie des Dimethylstrychnins mit dem Dimethylanilin zeigt sich auch darin, daſs es beim Schmelzen mit Benzaldehyd u. Chlorzink die Leukobase eines blaugrünen Farbstoffes giebt, der auf Zusatz von PbO_2 zu der salzsauren Lsg. der Schmelze entsteht. Mit Diazobenzolsulfosäure giebt Dimethylstrychnin einen braunroten Farbstoff, der sich in HCl mit violettroter Farbe löst; die violette Lsg. färbt Wolle u. Seide intensiv gelb. Da diese Rkk. bisher nur an aromatischen tertiären Aminen beobachtet wurden, so folgt, daſs die methylierte Imidogruppe im Dimethylstrychnin, also die NH-Gruppe im Methylstrychnin, und somit der Stickstoff der Gruppe $\equiv$N—CO— im Strychnin direkt mit einem Benzolkerne verbunden sind.

X



Wie oben angeführt wurde, entsteht bei Behandlung von Strychnin mit alkoh. Kali neben Strychninsäure eine damit isomere Säure, die *Isostrychninsäure*, die identisch ist mit dem von Gal u. Etard durch Erhitzen von Strychnin mit Barytwasser auf 130° dargestellten „Dihydrostrychnin". Die Isostrychninsäure ist der Strychninsäure sehr ähnlich, aber in W. schwerer l., durch verd. Säuren wird die Isostrychninsäure nicht verändert. Mit salpetriger Säure giebt sie ein Nitrosamin, sie enthält also wie die Strychninsäure eine Imidogruppe, u. auch die Carboxylgruppe läſst sich nachweisen. Überhaupt verlaufen die bei der Strychninsäure beschriebenen Rkk. in ganz analoger Weise auch bei der Isostrychninsäure, u. es entstehen aus ihr *Jodmethylisostrychninsäure*, *Jodmethylmethylisostrychninsäure* u. ihr Ester, *Isomethylstrychnin* u. *Isodimethylstrychnin*, Körper, die in ihren Rkk. ganz ähnlich den entsprechenden Derivaten der Strychninsäure sind, aber sich wesentlich von ihnen durch Krystallisation, Krystallwassergehalt, Löslichkeit etc. unterscheiden. Die Isostrychninsäure besitzt demnach ebenfalls die Formel $(C_{22}H_{22}ON)<^{COOH}_{NH}$, u. die Verschiedenheit der beiden Körper muſs in einer Verschiedenheit des Restes $(C_{20}H_{22}ON)$ begründet sein. (A. **264**. 33—84. Würzburg.) Bodländer.

G. Walter, *Ichthulin*. Seitdem man die Eiweiſsnatur der Dotterplättchen erkannt hat, sind dieselben wiederholt Gegenstand chemischer Unters. geworden. Valenciennes und Fremy unterschieden das in W. l. *Ichthidin* (Dotterplättchen) und das durch Verd. der wss. Lsg. mit viel W. ausfallende Ichthulin. Indes stellt das letztere wohl nichts anderes dar als die amorphe Ausfällung des Ichthidins, wenn man auch insofern wird einen Unterschied gelten lassen müssen, als das Ichthidin vielleicht die krystallisierte Verb. von Ichthulin mit einem Metalle, vielleicht auch mit Lecithin etc. repräsentiert. Zur Darst. des Ichthulins wurde der Roggen des Karpfens, nach Abtrennung der sackförmig umgebenden Haut, mit Sand zerdrückt u. mit W. zu einem dünnen Brei angerührt, welcher nach einstündigem Stehen unter Auspressen koliert und filtriert wurde. Das Filtrat gab beim Eingieſsen in viel W. eine wolkige Trübung, die bei Einleiten von CO_2 sich flockig absetzte. Diese Fällung wurde in der eben ausreichenden Menge einer sehr verd. Magnesiasulfatlsg. gelöst u. filtriert, wobei allerdings wegen der schleimig-klebrigen Beschaffenheit der Fl. bedeu-

tende Verluste eintreten. Nachdem die Substanz aus dem Filtrate nochmals durch W. gefällt und filtriert war, wurde sie durch Auswaschen mit A. und Ä. gereinigt. Das Ichthulin blieb zuletzt als schneeweißes, zartes, hygroskopisches Pulver zurück, welches bei 110° eine gelbliche Färbung annahm. Die Zus. war im Mittel: C 53,33, H 7,56, N 15,63, O (S, P, Fe) 23,48. Bei weiteren Arbeiten wurde die Darst. des Ichthulins insofern abgeändert, als das kolierte Roggenextrakt zunächst zur Entfernung des emulsionsartig verteilten Fettes mit Ä. geschüttelt wurde, wodurch das Filtrieren u. damit auch die Ausbeute an Ichthulin gesteigert wurde. Die auf diese Weise gewonnenen Präparate hatten fast dieselbe Zus. wie die früheren und wurden auch zur Bestimmung der anderen Elemente benutzt. Vf. erhielt im Mittel:

C 53,52, H 7,71, N 15,64, S 0,41, P 0,43, Fe 0,1%.

Nach seinem P-Gehalt und nach seinen Löslichkeitsverhältnissen stellt sich das Ichthulin in die Reihe der Vitelline. Frisch gefällt, l. es sich in verd. Ammoniak, Natronlauge, Salzsäure und Essigsäure. Verd. Salzlsgg. bewirken zwar vollständige, aber schwach opalisierende Lsgg., aus welchen das Vitellin beim Sättigen mit dem betreffenden Salze mehr oder weniger wieder abgeschieden wird. Bei längerem Liegen unter W. verliert es seine Löslichkeit in Salzlsgg. Auf Lackmuspapier wirkt es wie eine Säure.

Bei der Einw. von verd. Salzsäure und künstlichem Magensaft auf das Vitellin der Karpfeneier erhält man Paranucleïn (vergl. Kossel **91.** II. 37) neben Lecithin oder einem diesem verwandten Körper. Kossel hat die Beobachtung gemacht (l. c.), daſs die aus Hefe dargestellte Nucleïnsäure nach längerem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure unter anderen Prodd. auch ein Kohlehydrat abspaltet. Die engen Beziehungen zwischen Nucleïnen und Paranucleïnen lieſsen eine ähnliche Spaltbarkeit der letzteren vermuten, u. so führte Vf. einen Vers. mit aus Ichthulin dargestelltem Paranucleïn aus, welcher ergab, daſs das von Kossel aus Hefenucleïn dargestellte Kohlehydrat oder wenigstens ein diesem ähnlichen Körper auch hier vorlag, u. daſs somit in der That bei der Spaltung des tierischen Vitellins reduzierende Kohlehydrate gebildet werden. (Z. **15.** 477—94. 18/8. Berlin. Chem. Abteilung d. physiolog. Inst.)

Sachsse.

Physiologische Chemie.

F. Nobbe, E. Schmid, L. Hiltner und **E. Hotter,** *Die Stickstoffassimilation der Leguminosen.* Die Impfung erfolgte bei diesen Verss. teils mit Erdextrakten von Lupinus, Erbse, Bohne, Gleditschia, Robinia, Cytisus, teils mit rein kultivierten Bakterien aus den gleichen Extrakten, bezw. aus Knöllchen. Zur Herstellung des Erdextraktes wurden 60 g Boden mit 300 g W. tüchtig durchgeschüttelt u. filtriert. Es ergab sich, daſs die Erdextrakte verschiedener Herkunft nicht nur eine sehr ungleiche Zahl entwickelungsfähiger Bakterien überhaupt enthielten, sondern auch die nach Beyerincks Charakteristik etwa als Bacillus radicicola anzusprechenden Kolonien beträchtlich an Zahl schwankten. Im Mittel mehrerer Verss. enthielten die verschiedenen Extrakte auf 1 ccm derselben berechnet entwickelungsfähige Keime (I) überhaupt und davon II dem Bac. radicicola entsprechend:

	I	II
von Erbsenerde	1 980 000	78 000
von Lupinenerde	156 000	—
von Robinienerde	880 000	78 000
von Gleditschienerde	340 000	40 000
von Cytisuserde	1 300 000	143 000.

Die Lupinenerde enthielt also die wenigsten lebensfähigen Bakterien und solche von Bac. radicicola überhaupt nicht. Da die Lupinenerde mehrere Monate trocken aufbewahrt worden war, so ist dadurch die Erklärung sowohl für dieses Verhalten gegeben als auch für die in allen Fällen beobachtete Wirkungslosigkeit derselben als Impfmaterial.

Die weitere Versuchseinrichtung anlangend, so ist zu bemerken, daſs sich die Pflanzen in einem Nährboden befanden, der aus sterilisiertem Quarzsand und etwas Torfpulver bestand und einen Zusatz von etwas kohlensauren Kalk erhielt. Derselbe wurde mit einer verd. Nährstofflsg. begossen, die nach Bedarf N-frei oder N-haltig war. A. *Versuche mit Pisum sativum.* Sämtliche wirksam geimpfte Reihen zeichnen sich vor den nicht geimpften durch gröſsere Massenbildung aus, doch lieſs sich ein abnormes Wachstum der Erbsen bis zuletzt konstatieren, indem die Gipfeltriebe nach und nach abstarben und dafür von neuem aus den grün gebliebenen Stengeln Seitensprosse hervorbrachen. Doch erblicken Vff. in diesem Verhalten in erster Linie eine ungünstige Wirkung des Torfzusatzes. Der Zusatz von Stickstoff (in Form von Ca-Nitrat oder Ammonsulfat) zu den N-freien, bis dahin sehr kümmerlichen Pflanzen machte sich wenige Tage später geltend, so daſs schlieſslich diese Pflanzen den nur durch Impfung geförderten nahe standen. In den übrigen N-freien und nicht geimpften Reihen hat keine einzige Pflanze die Merkmale des Hungerzustandes verloren. Die von Hellriegel und Wilfarth beobachtete Erscheinung, daſs der vegetative Aufschwung, welcher durch Bakterienknöllchen hervorgerufen wird, die Blüten- und Fruchtbildung verzögert, hat sich auch hier bestätigt. Sämtliche mit Erfolg geimpfte Pflanzen besitzen Knöllchen. An einer Erbsenpflanze wurden 4572 normale Knöllchen gezählt. Die Knöllchen finden sich in allen Reihen fast ausschlieſslich in den oberen Bodenschichten. B. *Robinia Pseudacacia.* Eine unverkennbare Einw. der Impfung erfolgte zunächst durch Chlorophyllvermehrung in den jüngsten Blättern. Der Robiniaerdextrakt, dessen Einfluſs auf die Erbse sich am spätesten bemerkbar machte, hat auf Robinia 10 Tage früher als Cytisus-, 20 Tage früher als Gleditschiaerdextrakt gewirkt. Der Erbsenerdextrakt aber, der die Erbsen am frühesten zum Wachstume anregte, vermochte die Robinia überhaupt nicht förderlich zu beeinflussen. Für dieses bemerkenswerte Verhalten geben zwei mit Reinkulturen geimpfte Reihen die Erklärung. Während die Robiniaknöllchenbakterien bereits 20 Tage nach der Impfung das Ergrünen der Pflanzen bedingten, haben die Erbsenknöllchenbakterien nicht den geringsten Einfluſs auf die Entwickelung der Robinien ausgeübt. Die erfolgreich geimpften Pflanzen enthielten 3,088, die mit Stickstoff gedüngten 1,312 % N. Die Impfung hat mithin eine stärkere Wirkung ausgeübt, als eine reichliche Düngung mit Ammoniak oder Salpetersäure. C. *Cytisus Laburnum.* Unterschiede zwischen geimpften und nicht geimpften Pflanzen treten hier nicht so deutlich hervor. Es ist anzunehmen, daſs die Gattung Cytisus nur langsamer auf die Impfung reagiert als die anderen Gattungen. D. *Gleditschia triakanthos.* Als unzweifelhaftes Resultat ergab sich, daſs Gleditschia keine Knöllchen bildet (wie auch Beobachtungen im Freien bestätigen) und infolge dessen durch Impfung keine Förderung erfährt. Allerdings gehört diese Gattung zu der Gruppe der Caesalpineen. Ob diese Gruppe sich durchgehends in dieser Beziehung anders verhält als die Papilionaceen, bleibt weiterer Unters. vorbehalten.

Die Verss. bilden zunächst eine weitere Bestätigung für die Beziehungen zwischen Wurzelknöllchen und N-Assimilation, zeigen aber auch zwischen Bakterien verschiedener Herkunft Unterschiede, die nur durch die Annahme, daſs dieselben, wenn nicht verschiedene Arten oder Varietäten, so doch mindestens Rassen- oder Ernährungsmodifikationen repräsentieren, erklärt werden können. Bemerkenswert sind ferner die folgenden Beobachtungen an Phaseolus vulgaris. Die Knöllchen sitzen hier meist an dünnen Wurzelfasern der dritten Ordnung. Von den meisten Knöllchen entspringt

eine Wurzel vierter Ordnung, die oft selbst wieder mit Knöllchen besetzt und um das Mehrfache stärker ist, als die Tragwurzel des Knöllchens. Die aus den Knöllchen entspringende Wurzel enthält zwar Bakteroiden in gröfserer Menge, als man sie sonst in den Wurzelzellen findet, doch können eigentliche Bakteroidenzellen in ihr nicht nachgewiesen werden. Auffallend ist der Reichtum der den Knöllchen entspringenden Wurzeln an oxalsaurem Kalk, dessen Krystalle sich namentlich an der Ursprungsstelle der Wurzel in grofser Zahl anhäufen. Dieses Vorkommen beweist, dafs sowohl in den Knöllchen, wo sie gleichfalls vorkommen, als in den von ihnen ausgehenden Wurzeln lebhafte chemische Umsetzungen vor sich gehen, deren Prodd. in diesem Falle nicht, wie gewöhnlich, den oberirdischen Organen, sondern abnormer Weise den Wurzeln zugeführt wurden. Unzweifelhaft spielen sich daher in den Knöllchen jene Vorgänge ab, welche zur N-Bereicherung der Pflanzen führen, u. da von einer stattfindenden Resorption der Bakteroiden der basalen Knöllchen zu dieser Zeit nicht das Geringste wahrzunehmen ist, so können die den Wurzeln vierter Ordnung aus den Knöllchen zugeführten Stoffe nur Stoffwechselprodd. der Bakterien sein. Überhaupt glauben Vff., das, was für diesen speziellen Fall gilt, auf grund ihrer Beobachtungen verallgemeinern zu dürfen, dafs nämlich in der Hauptsache nicht durch die Resorption der Bakterien, sondern vielmehr durch deren Stoffwechselprodukte die Förderung der Leguminosen veranlafst wird. (LVSt. **39**. 327—59. 13/8.)

SACHSSE.

N. Gréhant, *Physiologische Studien über das Kohlenoxyd.* Läfst man Luft, welche nur $^1/_{10000}$ CO enthält, $^1/_2$ Stde. lang durch 50 ccm defibriniertes u. filtriertes Blut hindurchgehen, so wird die respiratorische Kapazität des Blutes, die vor dem Vers. 23,7 war, 23,0. Sie hat sich also um 0,7 vermindert, u. es sind 0,7 ccm O durch 0,7 ccm CO ersetzt worden. Wendet man bei diesem Vers. unter sonst gleichen Umständen einen Druck von 5 Atmosphären an, so werden 6,5 ccm CO absorbiert. Dieses Verhalten bei höherem Drucke kann man bei der Unters. auf sehr kleine Mengen CO in der Luft benutzen, u. Vf. beschreibt daher zur Ausführung des Verfahrens einen einfachen Apparat. (Cr. **113**. 289—90. [10/8.*].) SACHSSE.

M. Abeles, *Das Enteiweifsen des Blutes für die Zuckerbestimmung.* Vf. hat zu diesem Zwecke ein neues Verfahren ausfindig gemacht, welches bei genügender Genauigkeit leicht ausführbar ist u. Lsgg. liefert, in denen man den Zucker ausnahmslos leicht mafsanalytisch bestimmen kann. Dasselbe besteht im wesentlichen in der Fällung der Eiweifskörper des Blutes mit einer alkoh. Lsg. von Zinkacetat (oder Chlorzink). Man bereitet sich eine Lsg. von Zinkacetat in absol. A., wozu ein dem zu untersuchenden Blute gleiches Volum von absolutem A. u. 5% vom Gewichte dieses Blutes an Zinkacetat verwendet werden. Die dadurch entstehende trübe Fl. wird nicht filtriert, sondern samt dem darin suspendierten, ziemlich reichlichen Nd. direkt verwendet, da der letztere erfahrungsmäfsig für die vllständige Abscheidung der Eiweifskörper von Bedeutung ist. Das Blut wird bei dem Kontakte mit dem A. im ersten Augenblicke hellrot, nimmt aber schon nach wenigen Minuten eine dunkle, braun- bis schwarzgraue Färbung an. Die Koagulation u. Aufschliefsung der Blutkörperchen ist erst dann als vollkommen anzusehen, wenn der Nd. eine gleichmäfsig schwarzgraue M. bildet, in der sich keine roten Blutkörperchen finden. Man filtriert durch ein mit A. angefeuchtetes Faltenfilter, wäscht mit 90—95%ig. A. nach, bringt den Rückstand auf ein mit A. angefeuchtetes Stück Leinwand u. prefst mit der Handpresse scharf aus. Der Prefsrückstand wird, so gut es geht, aus dem Papier geschält u. in einer Schale mit dem Pistill zerdrückt, dann mit A. zu einem feinen Schlamme zerrieben u. auf ein neues Faltenfilter gebracht. Auch das abgelöste Filterpapier wird mit den daran haftenden Resten des Koagulums in A. zerrieben. Sämtliche alkoh. Fll. werden nach dem Filtrieren mit kohlensaurem Natron gefällt. Das ausfallende Zink- u. Natroncarbonat klären die Lsg., die nun filtriert

wird. Sollte sich das Filtrat nachträglich wieder durch Zinkcarbonat etwas trüben, so ist das für den weiteren Vorgang nicht hinderlich. Das Filtrat, welches bei 50 ccm Blut gewöhnlich 250—300 ccm ausmacht, wird mit Essigsäure schwach angesäuert u. auf 20—30 ccm eingedampft, wobei sich nach dem Verjagen des A. noch etwas Unlösliches ausscheidet, das zum Teil der Wand der Schale anhaftet, zum Teil in Form von Tropfen auf der Fl. schwimmt. Man spült nun die Fl. in einen Maſscylinder, setzt neuerdings 3—4 Tropfen einer konz. wss. Lsg. von Zinkacetat oder Chlorzink zu u. versetzt mit Soda bis zum Eintritte der alkal. Rk. Sodann füllt man bis auf das ursprüngliche Volum auf u. filtriert durch ein trocknes Filter. Das Filtrat kann sofort zum Titrieren verwandt werden.

Zur Kontrolle wurden Analysen ausgeführt mit defibriniertem Pferdeblute und mit frischem Blute aus der Carotis vom Hunde mit u. ohne Zusatz von gewogenen Zuckermengen. Ferner wurde die Methode geprüft an Blut, das entweder durch achttägiges Stehen oder durch mehrtägige Dialyse in strömendem W. vollständig zuckerfrei gemacht u. mit bekannten Zuckermengen versetzt war. In letzterem Falle wurde der Zucker nahezu ganz wiedergefunden. Auch bei defibriniertem Blute sind die Verluste nicht wesentlich gröſser, u. nur beim nativen Blute aus der Carotis zeigen sich erhebliche Differenzen. (Z. **15**. 495—504. 18/8. Wien. Lab. für angew. med. Chem.) SACHSSE.

Hugo Winternitz, *Die Alkalimetrie des Blutes.* Eine im wesentlichen von ZUNTZ begründete Methode der Alkaleszenzbestimmung des Blutes beruht auf der Titrierung des Alkalis mittels Säure, wobei als Indikator Lackmus Verwendung findet. Zur Titrierung bediente sich ZUNTZ der Phosphorsäure, welche von LASSAR durch die für Blut viel zweckmäſsigere Weinsäure ersetzt wurde. LANDOIS und JAKSCH haben dann diese Methode in einer den speziellen klinischen Zwecken Rechnung tragenden Weise modifiziert. Da diese Methode ausgedehnte Verwendung gefunden hat, so hat sich Vf. auf Anregung HOPPE-SEYLER's derselben bedient, um einige in Betracht kommende Fragen zu prüfen. Bei dieser Untersuchung hat sich Vf. derjenigen Form der Methode bedient, die von JACKSCH angegeben ist, mit einer kleinen Modifikation, wodurch die Erkennung der Endreaktion erleichtert wird.

Bei der Gerinnung des Blutes nimmt bekanntlich dessen Alkaleszenz ab, was, wie Vf. aus seinen Verss. schlieſst, in zwei Etappen erfolgt, u. zwar sobald das Blut die lebende Gefäſswand verläſst, ehe noch die Gerinnung erfolgt, u. dann während des Eintrittes der Gerinnung, resp. nach eingetretener Gerinnung. Eine weitere Alkaleszenzabnahme konnte innerhalb der nächsten 24 Stdn. nicht beobachtet werden, noch weniger lieſs sich auch nach längerem Stehen der Eintritt einer sauren Rk. wahrnehmen. Ist die Alkaleszenz einmal neutralisiert, dann läſst sich ebenfalls eine weitere Abnahme derselben nicht mehr beobachten. Durch Zusatz von Salzlsgg., welche die Gerinnung des Blutes verhindern, wird die Alkaleszenzabnahme nicht beseitigt. Vergleicht man dieselbe indessen mit der, welche bei dem geronnenen Blute eintritt, so ergiebt sich, daſs die Abnahme dann, wenn die Gerinnung verhindert wird, geringer ist. Als ein Kaninchen kurze Zeit, nachdem die Alkaleszenzbestimmung im arteriellen Blute erfolgt war, schnell erdrosselt wurde, zeigte das Erstickungsblut gleiche Rk., wie das arterielle Blut. Da bei allen mit O-Mangel verbundenen Todesarten Milchsäure im Blute auftritt, u. diese natürlich eine Alkaleszenzabnahme bewirkt, so muſs angenommen werden, daſs bei dieser energischen Erdrosselung die Zeit der Einw. zu kurz ist, als daſs es zur Bildung solcher abnormen Säuren im Blute kommen könnte. (Z. **15**. 505—12. 18/8. Straſsburg. Physiol.-chem. Institut.) SACHSSE.

Ernst Roos, *Das Vorkommen von Kohlehydraten im Harn von Tieren.* Die Frage, ob der normale menschliche Harn Kohlehydrate enthält, ist jetzt positiv ent-

schieden, dagegen liegen über diese Verhältnisse im Harn von Tieren noch keine Unterss. vor, u. Vf. hat daher auf Anregung von BAUMANN Versuche angestellt, wobei die Rk. auf Furfurol mit α-Naphtol u. Schwefelsäure u. die BAUMANN'sche Rk. mit Benzoylchlorid u. Natronlauge benutzt wurde. Vf. bespricht zunächst die Ausführung dieser Rkk. u. die dabei erforderlichen Vorsichtsmafsregeln. Statt nach der ursprünglichen Vorschrift UDRANZKY's (**88**. 868) zur Ausführung der Furfurolreaktion eine Lsg. von α-Naphtol in absolutem, mit Tierkohle behandeltem A. anzuwenden, zieht er als Lösungsmittel das von LUTHER für diesen Zweck empfohlene Chlf. vor, weil auch der reine, absolute A. manchmal Beimengungen enthält, die mit α-Naphtol u. Schwefelsäure allein schon eine Furfurolreaktion geben. Beim Gebrauche der Rk. sind auch noch andere Vorsichtsmafsregeln zu beachten, namentlich mufs man prüfen, ob nicht das anzuwendende α-Naphtol u. die Schwefelsäure durch andere Farbenreaktionen die Hauptreaktion stören. Die Empfindlichkeitsgrenze für die Rk. mit ganz zuverlässigen Reagenzien nimmt Vf. mit LUTHER bei einer 0,02$^0/_0$ igen Traubenzuckerlsg. an, bemerkt aber, dafs eine Einübung an Zuckerlsgg. auf die Rk. nötig ist u. immerhin die Subjektivität des Beobachters in Betracht kommt.

Die BAUMANN'sche Probe auf Benzoylchlorid und Natronlauge ist sehr sicher u. gestattet auch eine gewisse quantitative Bestimmung. Nur mufs dabei beobachtet werden, dafs auch bei Anwendung eines grofsen Überschusses von Benzoylchlorid ein gewisser Bruchteil der Kohlehydrate der Benzoylierung gewöhnlich entgeht. Man erhält daher, wenn die vom ersten Nd. getrennte Fl. zum zweiten Male mit Benzoylchlorid u. Natronlauge geschüttelt wird, einen zweiten Nd. von Benzoësäureestern. Die dritte Probe zur Auffindung des Traubenzuckers ist die bekannte Phenylhydrazinprobe, über deren Wert für den vorliegenden Fall die Meinungen indessen geteilt sind, u. die nach den Versuchen des Vfs. den anderen Methoden wenigstens nicht überlegen ist.

Die mit Hilfe dieser Methoden ausgeführten Unterss. führten zu folgenden Ergebnissen. Der Hunde-, Kaninchen- u. Pferdeharn enthält immer eine gewisse Menge von Kohlehydraten, u. zwar am meisten der Hund, weniger das Pferd, am wenigsten das Kaninchen. Die mit der Furfurolreaktion erhaltenen Werte wurden im allgemeinen durch die Benzoylchloridmethode bestätigt. Die Phenylhydrazinprobe ergiebt beim Menschen immer ein positives Resultat, ebenso beim Hunde. Beim Kaninchen u. beim Pferde sicher nur nach vorheriger Bleifällung. Aus dem Kaninchenharn wurden mit dieser Methode ganz besonders gut ausgebildete Krystalle erhalten. Die Harne aller drei Tiere zeigten eine geringe Linksdrehung. (Z. **15**. 513—38. 18/8. Freiburg i. B. Lab. von BAUMANN.) SACHSSE.

Georg Courant, *Die Reaktion der Kuh- und Frauenmilch und ihre Beziehung zur Reaktion des Caseïns und der Phosphate.* Die Verss. des Vfs. über die Eigenschaften des Caseïns u. seiner für Lab gerinnbaren Lsgg. ergaben, wie derselbe glaubt, eine völlig ausreichende Erklärung für die eigentümliche amphotere Rk. der Milch. Soweit sie die Theorie der Labgerinnung betreffen, sind sie in mancher Beziehung nur eine Bestätigung der Beobachtungen HAMMARSTEN's, sie bilden aber zugleich in einigen Punkten eine Ergänzung u. Erweiterung derselben. Die Eigenschaften des Caseïns als einer Säure wurden genauer festgestellt u. die Beziehungen, welche zwischen diesen u. der Gerinnungsfähigkeit bestehen, klar gelegt. Die Haupterfahrungen lassen sich in folgender Weise zusammenfassen. 1. Das Caseïn ist eine Säure. Es zerlegt kohlensaure Salze u. entzieht dem Dinatriumphosphat, nicht dem Mononatriumphosphat, Alkali. 2. Es bildet, wie bereits SÖLDNER fand, mit Ca und Na Salze, welche für Phenolphtaleïn neutral reagieren. Die Gleichheit der Acidität von verschiedenen Caseïnpräparaten, sowie der Umstand, dafs Ca u. Na sich in äquivalenten Verhältnissen vertreten, bestätigen die Ansicht HAMMARSTEN's, dafs das

Caseïn ein einheitlicher Stoff ist. 3. Das Caseïn bildet mit Basen Verbb., die weniger Metall enthalten, als die für Phenolphtaleïn neutralen. Dieselben sind teils durch ihre Löslichkeit, teils durch ihr Verhalten zu blauem Lackmuspapier, teils durch ihr Verhalten zu Lab charakterisiert. Vorläufig werden diejenigen Verbb., welche ein Drittel von derjenigen Menge Base, z. B. Ca, mit welcher das Caseïn die für Phenolphtaleïn neutrale Verb. liefert, als Monocalciumcaseïn, die beiden anderen entsprechend als Di- und Tricalciumcaseïn bezeichnet. 4. Alle Ca- u. Na-Salze des Caseïns reagieren für Lakmoid alkal. Hierdurch ist das Caseïn als schwache Säure charakterisiert. In Übereinstimmung hiermit steht, dafs die Caseïnsalze durch W. dissociierbar sind. 5. Durch Lab wird nur die Di-Verb. des Caseïns in der Weise geändert, dafs bei Ggw. von l. Salzen der Erdalkalien ein Nd. entsteht. Das durch Lab veränderte Caseïn fällt mit der Base zusammen als Käse aus. Die Rolle, welche die l. Erdalkalisalze bei diesem Vorgange spielen, besteht nur darin, dafs sie die Löslichkeit des Caseïns u. des sich aus diesem bildenden Käses vermindern. (PAr. **50.** 109—65. 5/8. Breslau. Physiol. Inst.) Sachsse.

Adolf Schlesinger, *Die diastatische Wirkung des menschlichen Speichels.* Vf. will aus den Resultaten bei den von ihm untersuchten Krankheitsfällen keine allgemeinen Schlüsse ziehen, da abgesehen von den oft geringen Differenzen und der Schwierigkeit, exakte Resultate zu erhalten, besonders die Prüfung einer viel gröfseren Zahl von Krankheitsfällen dazu erforderlich wäre. Er beschränkt sich daher darauf, nur das wesentlichste mitzuteilen. Das geringste Fermentationsvermögen fand sich in einem Falle von Diabetes mellitus u. in einem Falle von Phthisis pulmonum. Die anderen Fälle von Diabetes zeigen eine geringe Verminderung; auch die anderen Fälle von Phthisis, Typhus abdominalis, Nephritis chronica, Mercurial- u. Jodsalivation, Rheumatismus articulorum, Digestionsstörungen, Carcinom, Icterus zeigen eine mehr oder weniger geringe Verminderung des normalen Saccharifikationsmögens. Spinalparalyse zeigte keine Differenz. Bei acht normalen Fällen (erwachsene Personen u. ein Knabe von 12 Jahren) findet Vf. nur geringe Differenzen. Doch ist hervorzuheben, dafs der Speichel bei vier Kindern (5—8 Jahre) ein geringeres Fermentationsvermögen zeigte, als der der Erwachsenen. Da man gesagt hat, dafs die Bakterien im Munde u. in der Luft die Fermentation des Speichels beeinflussen, so stellte Vf. auch Verss. mit thymolisierten Speichelproben an, aus denen sich ergiebt, dafs das Fermentationsvermögen des Speichels von demjenigen der Bakterien, welche in ihm enthalten sind, nur in sehr geringem Grade beeinflufst wird. (VAr. **135.** 340—63. 13/8. Berlin. Tierphysiol. Lab. d. landw. Hochsch.) Sachsse.

Eduard Pflüger, *Die Quelle der Muskelkraft.* Die von der heutigen medizinischen Schule als bewiesen geltende Lehre von der Quelle der Muskelkraft, der zufolge Kartoffeln von viel gröfserem Werte seien als Rinderbraten, kann nach des Vf.'s Überzeugung nicht richtig sein, weil sie mit den Grundeigenschaften der lebenden Materie in Widerspruch steht, u. diese Überzeugung wurde auch bestärkt durch die hervorragende in des Vf.'s Laboratorium ausgeführte Arbeit von Argutinsky (**90.** I. 598). Vf. beschlofs daher, den Beweis zu erbringen, indem er von der Ansicht ausging, dafs der Schlüssel des Geheimnisses gerade da gesucht werden müsse, wo er in Gemäfsheit der Lehre der heutigen Schule niemals zu finden ist, nämlich durch Verss. an Fleischfressern, die, soweit irgend möglich, nur mit Eiweifs ernährt werden. Vf. benutzte dazu einen Ziehhund von ungefähr 30 kg Gewicht und der denkbar gröfsten Magerkeit. Das Tier wurde vom 9. Mai bis 19. Dezember mit Fleisch der ausgesuchtesten Art ernährt, dessen Gehalt an Fett und Kohlehydraten so gering war, dafs er für die Erzeugung der Herzarbeit allein nicht genügte. Das Fleisch wurde genau auf seinen Gehalt an N, Fett und Kohlehydraten untersucht und in dem täglichen Harn und Kot der N bestimmt. Die Arbeitsperioden des Hundes

dauerten stets eine Reihe von Tagen, an deren jedem der Hund sehr schwere Arbeit that, welche 59117 bis 109608 kgm für 1 Tag ausmachte. Die Arbeit bestand darin, dafs der Hund über eine bestimmte Strecke einen schweren Wagen zog. Nach Bestimmungen von Zuntz bedingen 1 m Weg und 1 kg des Körpers eines Hundes von ca. 30 kg für die rein horizontale Bewegung einen Arbeitsaufwand von 0,1603 kgm. Der Hund zog nun bei dieser fast $^3/_4$ Jahr dauernden Ernährung mit Eiweifs Tag um Tag mit immer demselben Feuer und derselben unbändigen Kraft. Am Schlufstage der Eiweifsperiode zeigte das Tier eine ganz aufserordentliche Stärke u. Elastizität in allen Bewegungen.

Beim Übergange von einer Zeit der Ruhe zu einer solchen der Arbeit mufs der im Stoffwechselgleichgewichte befindliche Hund, wie reichlich auch seine Ernährung sein mag, eine Zulage an Fleisch erhalten. Eine Arbeit von täglich 109608 kgm verlangte in der Zufuhr eine Zulage von 15,98 g N = 496,5 g Fleisch. Das bei diesem Vers. gefütterte Fleisch enthielt in Prozenten:

Trockensubst.	Stickstoff	Fett	Glykogen	Zucker
21,6	3,2184	0,44	0,35	0,0.

Also 100 g dieses Trockenfleisches (nach Abzug des Fettes) = 15,2% N. Weil nun 100 g entfetteten Trockenfleisches = 534,5 grofse Wärmeeinheiten, ist 1 g des im entfetteten Trockenfleisch enthaltenen N = 35,164 grofse Wärmeeinheiten = 14909 kgm. Wären mit der Fleischzulage nicht zugleich 2,18 g Fett + 1,74 g Glykogen (= 0,77 g Fett) = 2,95 g Gesamtfett zugeführt worden, so hätte der Hund zur Leistung der Arbeit 1,1 g N mehr verbrauchen müssen. Es handelt sich dabei um eine unwesentliche Korrektur, die Vf. später näher begründen will. Der nötige Mehrverbrauch ist also 17,1 g N, welche die Leistung von 109608 kgm ermöglichten, d. h. 1 g N = 6409 kgm. Weil nun 1 g im Fleische zugeführter N im höshsten Falle 14909 kgm Arbeit entspricht, so sind umgesetzt von dem gesamten Kraftvorrat in mechanische Arbeit 42,9 %. Mit sehr grofser Wahrscheinlichkeit darf man annehmen, dafs im mageren Fleische nur das Eiweifs als kraftliefernder Stoff in Betracht kommt. Da ungefähr 80% des Trockenfleisches als Eiweifs angesehen werden, so hat man 17,1 g N·Mehrverbrauch = 531,3 g Fleisch = 114,8 g Trockenfleisch = 91,8 g Eiweifs = 14,7 g N im Eiweifs. 1 g N des Eiweifses (brutto) ermöglichte eine Arbeit von 7456 kgm. Nun ist aber 1 g Eiweifs = 5,778 grofse Wärmeeinheiten. Also 1 g N des Eiweifses (brutto) = 36,112 grofse Wärmeeinheiten = 15312 kgm. Demnach gingen von der im Eiweifs liegenden, durch die Verbrennungswärme gemessenen Kraft in mechanische Arbeit 48,7% über.

Selbst beträchtliche Schwankungen der gewöhnlichen Temperatur üben nur geringen Einflufs auf die Wärmeerzeugung im Hunde. Sobald aber die Temperatur sehr tief herabgeht, tritt eine gewaltige Steigerung des Eiweifsumsatzes auf, wie er durch Arbeit allein niemals veranlafst wird. Die notwendige Zulage bei einer Temperatur von —8,9° betrug zur täglichen Leistung von 109608 kgm 23,8 N in der Bruttozufuhr, verhielt sich also zu derjenigen des vorher beschriebenen Vers. (bei +9,5°) annähernd wie 4 : 3.

Wenn der im N-Gleichgewichte befindliche Hund von einem Zeitabschnitte der Ruhe zu einem solchen der Arbeit übergeht, ohne dafs eine Zulage an Fleisch gewährt wird, nimmt das Tier erst rasch, dann immer langsamer von Tag zu Tag an Gewicht ab, bis es sich endlich wieder in das Gleichgewicht setzt und die Arbeit, ohne weiter abzunehmen, Tag für Tag ausführt. Hierbei ist von Bedeutung, dafs die Steigerung des N-Umsatzes viel kleiner ist, als nach der Gröfse der Arbeit vorausgesetzt werden sollte. Nur $^1/_5$ bis höchstens $^1/_2$ der zur Arbeit thatsächlich nötigen Eiweifsmenge wird mehr zersetzt. Daraus folgt, dafs der Körper, sobald es zur Befriedigung des Bedürfnisses der Muskeln an Eiweifs fehlt, sofort an anderen

Orten und zu anderen Stunden spart, d. h. sich anpaſst, um der Lage gewachsen zu bleiben.

Füttert man einen Hund neben Fett und Stärke mit einer hinreichend groſsen Menge Eiweiſs, so wird in dem lebendigen Körper nur das Eiweiſs und nicht das Fett und die Stärke oxydiert. Sobald man aber die Menge des bisher in der Nahrung zugeführten Eiweiſses herabsetzt, sobald Eiweiſsmangel eintritt, vollzieht sich sofort die Vertretung fast beliebig groſser Mengen von Eiweiſs durch Fett oder Kohlehydrat. Da der bei weitem gröſste Teil des den Tieren in der Nahrung gelieferten Kraftvorrates in Wärme übergeht, welche die chemischen Vorgänge in den lebenden Zellen ermöglicht, so muſs die Vertretung der Eiweiſsstoffe durch Fett und Zucker zunächst in der Wärmebildung gesucht werden. Durchaus unwahrscheinlich u. unerwiesen bleibt, ob eine eigentliche Lebensarbeit des Eiweiſsstoffes auch von Fett ausgeführt werden kann.

Die allgemein geglaubte Lehre, daſs bei Ggw. einer hinreichenden Menge von Fett u. Kohlehydraten die Arbeit der Muskeln keine Steigerung des N-Umsatzes hervorbringe, beruht nach den Unterss. des Vf's. auf Unwahrheit. Wenn auch das Tier im Fett erstickt und wegen starker Fettablagerung während schwerer Arbeiten sogar bedeutend an Gewicht zunimmt, wächst demnach der N-Umsatz, zwar etwas weniger, aber ungefähr ebenso, als ob kein Fett da wäre.

Festzuhalten bleibt nach dem Vf., daſs volle Muskelarbeit bei Abwesenheit von Fett und Kohlehydrat in vollendetster Kraft sich vollzieht, und daſs keine Muskelarbeit ohne Eiweiſszersetzung geschieht. Welche Bedeutung die N-freien Moleküle für die bei der Arbeitsleistung und bei Eiweiſsmangel sich zers. Eiweiſsmoleküle haben, bleibt noch zu entscheiden. Das Nahrungsbedürfnis eines gemästeten Tieres wird ausschlieſslich durch sein Fleischgewicht bestimmt, d. h. der lebendige Körper gebraucht genau so viel, als ob der in ihm aufgehäufte Vorrat von Fett und Kohlehydraten nicht vorhanden wäre. Die N-freien Bestandteile des Tierleibes sind toter Stoff. Nur das Eiweiſs ist lebendig und vollzieht alle eigentliche Arbeit des Lebens. (PAr. **50.** 98—108. 25/6. Bonn. Physiol. Lab.) Sachsse.

A. Grünert, *Fermentative Wirkung des Dünndarmsaftes.* Zur Herstellung der Extrakte wurde gleich nach Tötung des Versuchstieres (Hund) der Dünndarm herausgeschnitten, sorgfältig gereinigt, die Schleimhaut bis zur Muscularis abgeschabt u. mit der 4—5fachen Menge gesättigten Chloroformwasser zwei Tage hindurch extrahiert. Dieser Extrakt wurde zum Teil direkt auf seine verdauende Wirkung geprüft, zum Teil mit A. gefällt und der Nd. mit Chloroformwasser extrahiert. Sowohl der ursprüngliche Extrakt als der des Nd. wurden bezüglich ihrer Einw. auf Fibrin, Hühnereiweiſs (beide gekocht), Amylum u. Rohrzucker geprüft. Es ergab sich, daſs beide Extrakte unwirksam auf Fibrin u. Hühnereiweiſs waren, dagegen Rohrzucker invertierten und Amylum in Traubenzucker verwandelten. Daſs es sich hierbei nicht um eine bakterielle Wirkung handelte, wurde durch Kontrollversuche nachgewiesen. Die Inversion des Rohrzuckers (auf optischem Wege verfolgt) geht zwar verhältnismäſsig langsam, aber vollständig vor sich. (Dissert. Dorpat 1890; CPh. **5.** 285 bis 286. 15/8.) Sachsse.

E. Nebelthau, *Die Glykuronsäurebildung während der Karenz.* Aus dem Auftreten von Glykuronsäure im Harne von Tieren, die durch anhaltendes Hungern glykogenfrei gemacht worden waren, hat Thierfelder (**86.** 408) geschlossen, daſs glykogenfreie Hungertiere Kohlehydrat bilden, für das als Quelle nur das Eiweiſs des Körpers in Anspruch genommen werden kann. Diesen Schluſs hat Thierfelder gezogen, ohne sich am Ende des Vers. von dem Glykogenbestande seiner Tiere zu überzeugen, er begnügt sich nur mit einer Berufung auf die Angaben, welche Luchsinger über den Einfluſs der Karenz auf den Glykogengehalt der Muskulatur

gemacht hat. Neuere Verss. haben indes gezeigt, welchen hartnäckigen Widerstand das Muskelglykogen nicht nur der Karenz, sondern auch anderen Einflüssen gegenüber leistet, u. daraus geht hervor, daſs man ein Kaninchen von 5, resp. 6 Hungertagen nicht als ein Versuchstier betrachten kann, welches seinen Kohlehydratgehalt vollständig eingebüſst hat. Es erschien daher wünschenswert, die Schlüsse THIERFELDER's einer Prüfung zu unterwerfen, zu welcher ebenfalls Kaninchen benutzt wurden. Dieselben erhielten nach Ablauf der vorbereitenden Karenz Chloralhydrat in wss. Lsg. in den Magen, um Urochloralsäure (Trichloräthylglykuronsäure) zu bilden. Die Verss. bestätigten die Angabe THIERFELDER's, daſs bei Kaninchen nach Ablauf einer Karenz von fünf vollen Tagen durch Eingabe mäſsiger Dosen von Chloralhydrat eine Ausscheidung von Urochloralsäure erzielt werden kann. Sie zeigen aber auch, daſs unter diesen Umständen der Glykogengehalt der Leber zusammen mit dem der Muskulatur noch ein beträchtlicher sein kann. Dieses Glykogen konnte sehr wohl die Quelle der gebildeten Glykuronsäure sein, denn sogar nach Einfuhr von Chloralhydrat und darauf folgender Ausscheidung von Urochloralsäure fand Vf. noch in der Leber seiner Versuchstiere so groſse Mengen von Glykogen, daſs sie noch genügendes Material für weitere Bildung von Urochloralsäure hätten abgeben können. Nach den bis jetzt vorliegenden Unterss. läſst sich somit die Frage nach der Herkunft u. Bildung der Glykuronsäure ebensowenig mit Bestimmtheit entscheiden, wie die Frage nach der Herkunft u. Bildung des Glykogens. (ZB. **28.** 130—37. 21/8. Marburg. Physiol. Inst.) SACHSSE.

E. Nebelthau, *Die Glykogenbildung in der Leber.* Aus gewissen Beobachtungen, die Vf. bei seiner Arbeit über die Bildung der Glykuronsäure beim Hungertiere gemacht hatte (vgl. vorst. Ref.) lieſs sich vermuten, daſs das Chloralhydrat einen Einfluſs auf die Glykogenbild., resp. Glykogenanhäufung in der Leber haben könne. Die zur Prüfung dieser Vermutung am Huhne angestellten Verss. dürfen wohl zweifellos dahin gedeutet werden, daſs die Einfuhr geringer Gaben von Chloralhydrat eine Anhäufung von Glykogen in der Leber zur Folge hat. Dasselbe scheint auch bezüglich des Muskelglykogens der Fall zu sein, obwohl bei der Muskulatur die Verhältnisse zur Beurteilung weniger günstig liegen. Nachdem so einmal festgestellt war, daſs ein schlafmachendes Mittel, dessen direkte Verwendung zur Glykogenbild. ausgeschlossen ist, den Glykogenbestand der Leber zu vermehren im Stande ist, so muſste geprüft werden, ob auch anderen Verbb. aus dieser Gruppe eine Beziehung zur Glykogenbild. zuzuschreiben ist. Nach Zufuhr von Chloralhydrat, Chloralamid, Paraldehyd u. Sulfonal trat gleich in den ersten Verss. eine Vermehrung des Leberglykogens ein, während dieselbe nach Injektion von Ä., Chlf. u. A. weniger regelmäſsig beobachtet wurde. Auch mit Urethan waren die Resultate zweifelhaft. Um wenigstens für eine der untersuchten Verbb. das Optimum der Tötungszeit, d. h. das Maximum der Glykogenanhäufung in der Leber festzustellen, wählte Vf. das Paraldehyd, da er den Eindruck gewonnen hatte, als ob die Resultate nach Injektion dieses Mittels am wenigsten durch ungünstige Nebenwirkungen beeinträchtigt würden. Wenn auch diese Versuchsreihe keinen Einfluſs anf Vollständigkeit machen kann, so geht doch soviel daraus hervor, daſs man bei der gewählten Dosierung ca. 21 Stdn. nach der ersten Injektion, oder mit anderen Worten nach 15 Stdn. anhaltendem Schlafe die günstigsten Resultate erwarten darf.

RÖHRMANN hat über Verss. berichtet, welche auf eine Beziehung zwischen der Atomgruppe NH_2 u. der Glykogenbild. hindeuten. Kaninchen, denen Asparagin, Glykokoll, kohlensaures Ammoniak einverleibt war, enthielten mehr Glykogen in der Leber, als die Kontrolltiere. Die wechselseitigen Beziehungen zwischen den N-freien u. N-haltigen Verbb. stellt sich RÖHRMANN in der Weise hervor, daſs dieselben bei gleichzeitigem Eintritte in die Leber eine den Hyaogenen oder Mucinen vergleichbare Verb. bilden, welche sich in einen N-freien (Glykogen) u. einen N-haltigen Paarling

(Harnstoff) spalten. Vf. kritisiert zunächst die Versuchsanordnung Röhrmann's. Nach den Erfahrungen verschiedener Forscher vermögen Kontrolltiere keineswegs unbedingte Bürgschaft zu gewähren, da der Glykogengehalt einzelner Tiere auch unter anscheinend ganz gleichen Bedingungen ein sehr verschiedener sein kann. Vf. bestätigt dies durch eigene Versuche, womit die Berechtigung, aus den von Röhrmann mitgeteilten Verss. scharfe Schlüsse zu ziehen durchaus in Frage gestellt scheint. Bei alledem zeigen indessen die eigenen in dieser Richtung angestellten Verss. des Vfs. die Thatsache, daſs nach Einverleibung von Ammoniaksalzen u. Amiden eine Glykogenvermehrung stattfindet, als durchaus richtig.

Nach den Beobachtungen von Claude Bernard u. den eingehenderen Mitteilungen von Jaques Mayer, sowie von Böhm u. Hoffmann tritt nach Rückenmarksdurchschneidung eine Vermehrung des Glykogenbestandes der Leber ein. Vf. hat durch eigene Verss. diese Beobachtungen bestätigen können, u. glaubt mit Böhm u. Hoffmann annehmen zu können, daſs die Vermehrung des Leberglykogens nach Rückenmarksdurchtrennung, resp. Stichverletzung auf den Ausfall eines den Stoffwechsel direkt oder indirekt regulierenden Einflusses des Centralnervensystemes zurückzuführen ist. Im Anschlusse an die bisherigen Verss. wurde noch der Einfluſs einiger Antipyretica auf den Glykogengehalt der Leber festgestellt. Die Resultate lassen übereinstimmend eine beträchtliche Vermehrung des Leberglykogens nach Einfuhr von Antipyrin, Kairin u. Chinin erkennen. Im Hinblick auf die Glykogenanhäufung nach Rückenmarksdurchschneidung liegt der Gedanke nahe, daſs man die Erklärung für die Wirkungsweise der Antipyretica wohl auch in einer Beeinträchtigung der die Stoffwechselvorgänge beherrschenden Einflüsse des Centralnervensystemes zu suchen habe. Auch die Wirkung der Narkotica wird man auf diese Erklärung zurückführen können. Der Thatsache, daſs nach Einverleibung von Ammoniaksalzen u. Amiden eine Glykogenvermehrung in der Leber stattfindet, steht man indessen einstweilen so fremd gegenüber, daſs man jede Vermutung unterlassen muſs. (ZB. **28.** 138—76. 21/8. Marburg, physiol. Inst.) Sachsse.

Patente.

Joseph Sauer, Elberfeld, *Verfahren, frischen Pflanzenteilen deren ursprüngliche Geschmeidigkeit u. Form dauernd zu erhalten.* Die gereinigten Pflanzenteile werden 2—3 Tage lang in eine lauwarme Sodalsg., die unter Umständen einen Zusatz von Ätznatron erhält, gelegt, sodann möglichst unter Luftabschluſs getrocknet und mit Schweineschmalz oder Olivenöl eingefettet. Um so behandelte Pflanzenteile zum Färben oder Bronzieren geeignet zu machen, werden dieselben noch mit einer Dextrin- u. Aloëlsg. bestrichen. (Pbl. **12.** 485. DRP. 56 784. 17/4. 90.)

Julius Zeller, Eislingen, *Herstellung eines für Klär- und Filtrierzwecke, sowie als Farbe und Appreturbestandteil verwendbaren Stoffes aus Posidonienschiefer.* Zur Herstellung eines für Klär- u. Filtrierzwecke, sowie als Farbe und Appreturbestandteil verwendbaren Stoffes aus Posidonienschiefer wird letzterer entzündet und, sobald die ganze Masse in Glut ist, mit Wasser abgelöscht. (Pbl. **12.** 513. DRP. 57 336. 21/10. 90.)

Otto Jähne, Vienenburg, *Darstellung eines pyrophosphathaltigen Düngemittels.* Zur Verarbeitung eisenhaltiger, zur Superphosphatfabrikation nicht geeigneter Phosphate, z. B. Koprolithen, auf lösliche Pyrophosphorsäure enthaltende Düngemittel, werden solche Phosphate mittels Natriumdisulfatlsg. aufgeschlossen. Der sich ausscheidende Gips enthält das Eisenoxyd, die Thonerde und die Kieselsäure. Durch Eindampfen der vom Gips etc. befreiten Lsg. bis zur Trockne wird ein gelbliches Salz, bestehend aus Natriumsulfat und Monocalciumphosphat, erhalten, welches bis zum beginnenden Schmelzen erhitzt wird. Hierbei entsteht ein weiſses Salz, bestehend aus Natriumsulfat, pyrophosphorsaurem Kalk u. Pyrophosphorsäure, welches gemahlen u. als Düngemittel verwendet wird. (Pbl. **12.** 514. DRP. 57 295. 1/10. 90.)

Schluſs der Redaktion: den 15. Sept. 1891.

Chemisches Central-Blatt.

1891 Band II. No. 15. 7. Oktober.

Apparate.

***Franz Hugershoff**, *Neue Spiritusgebläselampe.* Diese Lampe, von der wir in Fig. 48 eine Abbildung geben, beruht auf dem Prinzip, den Spiritus zu vergasen u. die Dämpfe gleichzeitig als Heiz- u. Gebläsegas zu verwenden. Die Lampe besteht aus einem starken, messingenen Kessel, woran sich an der Seite ein Tubus befindet, der zum Füllen des Kessels dient u. aufserdem den Verschlufsknopf des Sicherheitsventils birgt. Unterhalb des Kessels ist ein flaches messingenes Näpfchen angebracht, welches seitwärts herausgedreht werden kann u. zur Aufnahme von etwas Spiritus dient. Oben auf dem Kessel ist ein Brennerrohr von der Weite eines grofsen Bunsenbrenners gesetzt, welches an seinem obersten Ende durch ein Metallkreuz wie bei einer Terquemlampe geteilt u. unten mit Luftzuströmungsöffnungen versehen ist, die durch eine Hülse mit Handgriff auf- und zugedreht werden können. Endlich geht aus dem Dampfraum des Kessels ein enges Röhrchen ab, welches seitlich heraustritt u. hier nach unten umgebogen ist, so dafs seine Öffnung gerade unterhalb des Kessels steht. Durch ein Kegelventil mit Holzgriff kann dies Röhrchen mehr oder weniger geöffnet, sowie ganz geschlossen werden.

Fig. 48.

Brennt man den Spiritus in dem unten angebrachten Näpfchen an, so werden im Kessel Dämpfe erzeugt, welche zum gröfseren Teile durch den Brenner, zum kleineren aus der unteren Öffnung des seitlich austretenden Röhrchens entweichen und sich hier an der Flamme des brennenden Spiritus entzünden. Das Näpfchen fafst von letzterem gerade soviel als nötig ist, um den Spiritus im Kessel zum Sieden zu bringen, welches sich dann durch das kleine Dampfflämmchen fortsetzt. Entzündet man nun die aus dem Brenner strömenden Dämpfe, so erhält man bei geschlossenen Luftöffnungen eine Flamme, die der eines gröfseren Bunsenbrenners gleicht. Giebt man aber durch Drehen der Hülse Luftzutritt, so nimmt die Flamme die Gestalt u. Eigenschaften einer Terquemflamme u. die Hitze einer Gebläseflamme an. Letztere ist so stark, dafs man damit einen Kupferdraht von $1^1/_2$ mm Dicke schmelzen und 1 l W. in ca. 8 Min. zum Sieden bringen kann. Durch Aufsetzen eines *Pilzbrenners* läfst sich die Flamme in zahlreiche kleine Flämmchen zerteilen.

Zur Füllung der Lampe empfiehlt sich der im Handel vorkommende denaturierte Spiritus am besten, stärkerer Alkohol verdunstet zu schnell. Die Lampe ist vom Erfinder zum Patent angemeldet u. wird aus dessen Werkstätte in Leipzig zum Preise von 15 M incl. Stativ u. Ring, ohne Pilzbrenner, geliefert. (Originalmitteilung.)

J. G. Stoney, *Tabelle zur leichten Umwandlung englischer in metrische Einheiten.* Vf. giebt folgende Tabelle; das Korrektionsglied ist nur bei äufserster Genauigkeit anzuwenden.

Längenmafse:

Yard	= 914,4 mm	} (—9 für je 10^6).	
Fufs	= 304,8 „		
Zoll	= 25,4 „		
Meter	= 39,37 Zoll	(+11 für je 10^6).	

Gewichte:

lb	= 453,6 g	} (—16 für je 10^6).	
gran	= 0,0648 g		
Gramm	= 15,4321 gran	(+16 für je 10^6).	

Hohlmafse:

Gallon	= 4544 ccm	} (—1 für je 10^4).
Flüssigk. Unze	= 28,4 „	

(Proc. R. Dubl. Soc. [2.] **6**. 355—59; Bei. **15**. 532—33. Ref. E. Wiedemann.) Arendt.

F. Mylius u. **F. Förster**, *Beurteilung der Glasgefäfse zu chemischem Gebrauche.* Die Glasgefäfse des Chemikers sollen gegen W., Alkalien und Säuren widerstandsfähig sein. Indes beschränken Vff. sich zunächst auf Unters. der Einw. des W. Zur Unters. derselben ist man entweder auf die Bestimmung des Gewichtsverlustes angewiesen, welchen das Glas bei längerer Berührung mit W. erleidet, oder auf die Bestimmung der in Lsg. gehenden Substanz. Da bei der Berührung von Glas mit W. nicht nur eine Lsg. der Bestandteile, sondern auch ein Eindringen des W. in die Oberflächenschicht des Glases erfolgt (vgl. **89**. I. 556), so können die Schlufsfolgerungen aus den Wägungen des Glases vor und nach den Verss. dadurch beeinträchtigt werden, und es ist daher die andere Methode vorzuziehen. In einer früheren Mitteilung (**89**. I. 759) haben Vff. gezeigt, dafs die aus dem Glase durch W. gelösten Bestandteile zum gröfsten Teile aus Alkalien bestehen, und sie haben daher vorgeschlagen, das bei der Zers. des Glases durch W. auftretende Alkali als Mafs dieser Zers. und mithin als Mafs für die Güte des Glases anzusehen. Um die hierbei auftretenden oft sehr kleinen Alkalimengen zu bestimmen, kann man die Gewichtsanalyse nicht wohl verwerten, sondern es bedarf dazu der mit Hilfe von Farbstoffen hervorgerufenen alkalimetrischen Rkk. Vff. beschreiben zunächst eine von ihnen zu diesem Zwecke ausgebildete Methode der *Bestimmung kleiner Mengen von Alkali mit Hilfe von Jodeosin u. Äther*, wobei sie sich auf einen von Mylius (**89**. I. 399) gemachten Vorschlag stützen.

Wenn es sich um Bestimmung von Alkalimengen handelt, welche gröfser sind als 0,1 mg (als Natron gedacht), wendet man das Titrierverfahren an, das mit $^1/_{1000}$ Normalschwefelsäure noch vollkommen scharf ausgeführt werden kann. Die zu analysierende Lsg. wird in einem Stöpselfläschchen mit der sehr verd. äther. Eosinlsg. (auf 100 ccm der wss. Fl. etwa 20 ccm Eosinlsg.) überschichtet, und der Fl. wird nun unter zeitweisem kräftigen Schütteln so viel von der titrierten Säure hinzugefügt, dafs die wss. Schicht eben aus Rot in Farblos übergeht. Sobald es sich um kleinere Mengen Alkali handelt, kann man nicht mehr titrieren, u. es tritt dann die kolorimetrische Prüfung ein, deren Ausführung u. Begründung Vff. schon früher (**91**. I. 279) gegeben haben.

Die erste Versuchsreihe betraf die Einw. von k. W. auf Kolben und Flaschen verschiedener Herkunft, zu welchem Zweck dieselben 24 Stunden lang mit W. von etwa 20° in Berührung gelassen wurden. Die Kolben waren kugelig, die Flaschen cylindrisch, so dafs die benetzten Oberflächen näherungsweise gemessen, und die Resultate auf dieselben Oberflächen bezogen werden konnten. Um dem Leser eine Vorstellung von der Gröfse der Angreifbarkeit des Glases unter diesen Umständen zu geben, teilen wir die folgenden Zahlen mit, welche die Menge des von einem Quadratdezimeter Oberfläche abgegebenen Alkalis bedeuten, ausgedrückt in Tausendstel-Milligramm Natron. Die Angabe über die Herkunft des Glases lassen wir dabei weg, weil Vff. sich dagegen verwahren, dafs diese Zahlen als der thatsächliche Aus-

druck für die Qualität der verschiedenen Glassorten angesehen werden können. Die Stärke des ersten Angriffs von W. ist vielmehr nach den Vff. ganz von den Veränderungen abhängig, welche die Gläser vor der Berührung mit W. erfahren haben, namentlich von dem Grade der eingetretenen Verwitterung. — Die Alkaliabgabe betrug:

Kolben:	5.	10.	12.	14.	25.	53.	66.	83.	309.	435.
Flaschen:	23.	30.	31.	32.	42.	76.	189.	201.	339.	498.

Die Fortsetzung dieser Verss. bewies, daſs die groſse Abgabe alkal. Bestandteile, die am ersten Tage stattfindet, an den folgenden Tagen viel geringer wird, dabei treten indes die Unterschiede zwischen den einzelnen Glassorten noch benso deutlich hervor, wie am ersten Tage. Die Verlangsamung ist auf die Bildung einer ausgelaugten, schwer durchdringlichen Schicht zurückzuführen. Eine einstündige Behandlung der Gläser mit W. von 80° bringt mehr Alkali in Lsg. als eine 24-stünd. Behandlung mit k. W., übrigens ist das Verhältnis der Angreifbarkeit gegen k. und h. W. nicht bei allen Glassorten dasselbe, sondern variiert mannichfach.

Da die Glasoberflächen bei der Berührung mit W. von Tag zu Tage weniger angreifbar werden, so verhalten sich die Flaschen bei längerem Gebrauche immer besser. Bei besonders guten Gläsern wirkt dies dahin, daſs nach einiger Zeit überhaupt keine merkliche Abgabe von Alkali mehr stattfindet, bei weniger guten Gläsern dauert die Abgabe aber unbegrenzt lange fort. Die Behandlung von Glasgefäſsen mittlerer Beschaffenheit mit k. oder h. W. ist daher für die Erhöhung ihrer Widerstandsfähigkeit von groſsem Nutzen, in viel geringerem Grade bei schlechten Gläsern.

Bei der oberflächlichen Veränderung der Glassubstanz unter dem Einflusse der Atmosphäre scheint neben der Verwitterung, d. h. der Aufnahme von CO_2 und H_2O eine Auswitterung stattzufinden. Die Glasoberflächen bedecken sich an feuchter Luft mit einer alkal. Lsg., welche beim Trocknen Krystalle von Na- oder K-Carbonat absetzt. Um eine Vorstellung davon zu geben, wie groſs die Menge der ausgewitterten Alkalicarbonate in den käuflichen Gefäſsen zu sein pflegt, sind dieselben im Folgenden bezogen auf dieselbe Flächenheit und ausgedrückt in derselben Gewichtseinheit wie oben angegeben:

18. 18. 21. 37. 72. 193. 114. 735. 124.

Im Ganzen nimmt die Menge der Auswitterungsprodd. mit der abnehmenden Güte des Glases zu, obwohl sich nichts Genaueres angeben läſst, da man nicht weiſs, wie lange u. unter welchen Bedingungen das Glas gelagert hat. Infolge dieser Verwitterung haben die Glasoberflächen die Eigenschaft, Alkali aus Lsgg. zu absorbieren u. bei dem Abspülen mit W. festzuhalten, so daſs es einer längeren Berührung mit W. bedarf, um das Alkali wieder vom Glase zu entfernen.

Vff. geben nunmehr eine Übersicht über die Zus. derjenigen Gläser, welche bei ihrer Prüfung als die besten erkannt wurden. Wie daraus hervorgeht, hat man es bei den in dieser Gruppe in erster Linie stehenden Gläsern mit einem ziemlich kalkreichen u. alkaliarmen Glase zu thun, in welchem sowohl Kali als Natron vorhanden ist. Vff. sehen darin eine praktische Bestätigung ihrer schon früher ausgesprochenen Ansicht, daſs es hinsichtlich des Angriffs besserer Sorten von Glas durch W. nicht wesentlich darauf ankommt, ob sie Kali oder Natron enthalten. Die Zus. dieses Glases zeigt, daſs es sich derjenigen nähert, welches von der sogen. Normalformel $RO.R_2O.6SiO_2$ verlangt wird. Ein solches Glas wird von den Glastechnikern für besonders widerstandsfähig gegen chemische Einflüsse gehalten. Die Glastechnik ist also im stande, bei gegebener Gelegenheit Gefäſse von hoher Widerstandsfähigkeit gegen den Einfluſs des W. zu erzeugen. (ZJ. 11. 311—30. September.) SACHSSE.

O. Schott, *Einige physikalische Eigenschaften von Gläsern.* Gelegentlich eines Studiums der Bedingungen spannungsfreier Kühlung von Gläsern für optische Zwecke

hat Vf. diejenigen niedrigsten Temperaturen bestimmt, bei welchen eine dauernde Verschiebung der kleinsten Teile noch möglich, d. h. der erste Beginn des Erweichens zu konstatieren ist. Die niedrigste Erweichungstemperatur für Normalthermometerglas und die Gläser mittlerer Schmelzbarkeit liegt zwischen 400—410°. Leichter schmelzbares Flintglas erweicht schon bei 350—360° und schwerer schmelzbares Borosilikatglas 59^{III} bei 430—440°. Während diese Angaben, insofern sie auf das optische Glas Bezug haben, nur so weit von Wert sind, um die Temperaturen festzustellen, in deren Nähe der Wärmeabfall möglichst vorsichtig reguliert werden mufs, um eine vollständige Beseitigung der Spannung zu erreichen, haben die Zahlen für die praktische Thermometrie eine höhere Bedeutung. Sie geben die Grenze an, bis zu welcher Glasquecksilberthermometer erhitzt werden dürfen, ohne dafs der Ausgleich der vorhandenen Spannungen eintritt. Bekanntlich sind diese letzteren in allen Glaskörpern in hohem Mafse vorhanden, wenn sie nicht einem ganz sorgfältigen Kühlprozesse unterworfen werden. Ihr Verschwinden ist mit einer Volumverminderung verknüpft, durch welche stets eine Erhöhung des D. u. bei Thermometern eine Verkleinerung des Gefäfsvolums veranlafst wird. Eine wichtige Frage für das hochgradige Quecksilberthermometer ist nun, ob die ermittelte Erweichung nahe oberhalb der angegebenen Temperaturgrenze so grofs ist, um ein Aufblähen des Glases zu gestatten u. damit den Gebrauch des Quecksilberthermometers auszuschliefsen. Das bei 430° erweichende Glas 59^{III} ist, neben seinen übrigen wertvollen Eigenschaften in niederen Graden für feinere Thermometer, auch von vornherein das günstigste Glas zur Bestimmung höherer Wärme. Zur Lösung dieser Frage fertigte man aus der genannten Glasart eine Anzahl Thermometer über 500°, die am oberen Ende der Kapillare eine Erweiterung hatten. Nach der Füllung der Thermometer mit Quecksilber prefste man in das Instrument Stickstoff unter einem Druck von 10 Atmosphären. Man kann hierdurch den K. des Hg so weit erhöhen, dafs man Temperaturen über 500° beobachten kann, ohne Dampfentwickelung im Gefäfse befürchten zu müssen. Zwei Thermometer dieser Art wurden nun 2—3 Tage auf 470—477° gehalten, innerhalb weiterer 9 Tage auf 360° u. dann auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt. Der Druck des N hatte sich bei der erreichten höchsten Temperatur auf 27—28 Atm. gesteigert, trotzdem trat keine Erweiterung des Quecksilbergefäfses ein, sondern eine Verminderung. Es erhellt daraus, dafs diejenigen Kräfte, welche zur Ausgleichung der inneren Spannungen in den Glasgefäfsen zur Wirkung kommen, von dem herrschenden Drucke wenig oder gar nicht beeinflufst werden. Die Plastizität des Materiales ist demnach auch 40° über dem eigentlichen Erweichungspunkt in der eingehaltenen Zeitdauer nicht nachweisbar. Ein weiterer Versuch zeigte, dafs erst eine mittlere Temperatur von 630°, $^1/_2$ Stunde lang, ausreichend war, um das Gefäfs des Quecksilberthermometers unter einem Drucke von reichlich 10—15 Atm. um etwa $^1/_{10}$ seines Volums aufzublähen. Aus dem angegebenen Verhalten ist zu ersehen, in wie geringem Mafse die Plastizität des Glases oberhalb seiner Erweichungsgrenze zunimmt, u. es ist kaum zu bezweifeln, dafs man hochgradige Thermometer auch noch weit über dieser Grenze, vielleicht bis 550° wird benutzen können, wenn man die Wärme nicht zu lange wirken läfst.

Vf. hat in früheren Veröffentlichungen ein Glas (18^{III}) beschrieben, welches sich neben einer geringen Nachwirkung noch dadurch auszeichnete, dafs es in seinen Angaben bis + 50° eine sehr nahe Übereinstimmung mit dem Luftthermometer zeigte. Leider gestatteten indes die Eigenschaften dieses Glases keine Verarbeitung zu Thermometerröhren. Die wesentlichste Eigentümlichkeit in der Zus. von 18^{III} schien ein hoher Borsäuregehalt zu sein. Die Aufgabe war deshalb, ein gut zu verarbeitendes Glas von hohem Borsäuregehalt mit einem Alkali zu erzeugen. Nach der Prüfung, welche Wiebe mit dem Glase 59^{III} angestellt, ist dasselbe ebenfalls ausgezeichnet durch einen mit dem Luftthermometer sehr nahe übereinstimmenden Gang und ist

deshalb nicht allein, wie oben gezeigt, für hochgradige Thermometer von hohem Wert, sondern auch für solche, an welche die höchsten Ansprüche in der Genauigkeit der Angaben gestellt werden. Eine der Füllung der Thermometer vorausgehende sorgfältige Kühlung macht die Angaben derselben dauernd nahezu vollkommen unveränderlich. Nach Bestimmungen von Winkelmann haben ferner Borosilikatgläser mit niedrigem Alkaligehalte (wie 59^{III}) ausnahmsweise niedrige Ausdehnungskoeffizienten, und Vf. hofft haher, durch Kombination solcher mit Gläsern von hoher Ausdehnung Gefäße mit einem von der Temperatur unabhängigen Volum anfertigen zu können.

Baudin in Paris soll für seine hochgradigen Thermometer die Nullpunktkorrektionen dadurch vermeiden, daß er die Thermometer acht Tage lang in sd. Schwefel hängt. Nach dem Verf. dürfte dieses Verfahren dann gute Dienste leisten, wenn keine besseren Einrichtungen vorhanden sind, welche die Anwendung höherer Temperatur und dadurch eine schnellere Beseitigung der Spannungen vorzunehmen gestatten. (ZJ. **11**. 330—37. September.) Sachsse.

V. Dvořák, *Quecksilberpipette.* Da es kaum möglich ist, mit einer geraden gewöhnlichen Pipette Quecksilber aufzunehmen, so empfiehlt Vf. die in Fig. 49 wiedergegebene. Saugt man bei *a*, so tritt das Hg in die Erweiterung u. kann dann leicht transportiert werden. *e* ist ein Baumwollpfropfen, welcher verhindert, daß beim Aufnehmen von verschüttetem Hg Staub oder Hg-Tröpfchen in den Mund kommen. Das Kapillarrohr *df* ist recht dünn u. kurz zu nehmen. (ZJ. **11**. 338. Sept.) Sachsse.

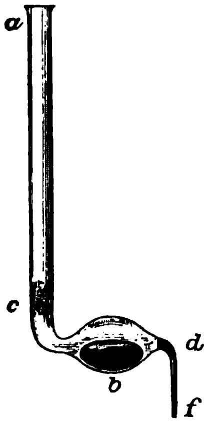


Fig. 49.

Anorganische Chemie.

A. W. Rücker, *Über die Beziehung zwischen der Dichte und der Zusammensetzung verdünnter Schwefelsäure.* Der Vf. hat die Beobachtungen von Pickering über die Änderung von D. von verd. H_2SO_4 mit dem Gehalt innerhalb der Grenzen von 46—80% durch eine Gleichung der Form:

$$y = a' + bx - c' d^x + \frac{mk}{n^x + k^2 n^{-x}}$$

ausgedrückt, in der sieben Konstanten vorkommen. Pickering stellt für dieselbe Beziehung von D. und Konzentration innerhalb derselben Grenzen fünf Gleichungen auf und nimmt an, daß den Stellen, an denen eine andere Gleichung diese Beziehungen auszudrücken anfängt — 80,54, 78,11, 71,06, 57,94 u. 50,91% — fünf verschiedene Hydrate von H_2SO_4 entsprechen. Es ergiebt sich aus der Zusammenstellung der vom Vf. nach seiner Gleichung und denen von Pickering berechneten Differentialquotienten $\frac{ds}{dp}$ mit den beobachteten, daß die kontinuierliche Kurve des Vfs. sich den Beobachtungen besser anschmiegt als die diskontinuierlichen von Pickering, u. daß Pickering an manchen Stellen keine Diskontinuität, also kein Hydrat annimmt, wo die Abweichungen der beobachteten von den berechneten Werten größer sind als an den Stellen, wo er auf die Existenz eines Hydrates schließt. (Vgl. Pickering **91**. II. 241.) (PMg. [5.] **32**. 304—13.) Bodländer.

Berthelot, *Einwirkung von Wärme auf Kohlenoxyd.* (An. [6.] **24**. 126—32. Sept. — C. **91**. I. 779.) Sachsse.

Berthelot, *Reaktion des Kohlenoxyds.* (An. [6.] **24**. 132. September. — C. **91**. I. 779.) SACHSSE.

Heinrich Debus, *Chemische Theorie des Schiefspulvers.* (II. Abhandlung.) Die bei der Unters. des Schiefspulvers gewonnenen Resultate sind folgende: 1. Die quantitative Zusammensetzung des Schiefspulvers ist innerhalb gewisser Grenzen veränderlich. 2. Während der Verbrennung der Jagd- und Militärpulver wird der Sauerstoff der Kohle in Verb. mit Wasserstoff als W. abgeschieden. Letzteres wird bei einem Überschufs an Kohlenstoff bei der Verbrennung zerlegt, so dafs die Pulvergase verhältnismäfsig reich an Kohlenoxyd, Wasserstoff u. Schwefelwasserstoff werden. 3. Die Verbrennungsprodd. der Jagd- u. Militärpulver sind: Kaliumcarbonat, Kaliumsulfat, Zweifachschwefelkalium, Kohlensäure, Kohlenoxyd u. Stickstoff, und bilden sich die Hauptprodd. nach folgenden Rkk.:

1. $4KNO_3 + 5C = 2K_2CO_3 + 3CO_2 + 2N_2$.
2. $KNO_3 + C + S = K_2SO_4 + CO_2 + N_2$;
3. $KNO_3 + 3C + 2S = K_2S_2 + 3CO_2 + N_2$.

Die relativen Mengen der Verbrennungsprodd. sind nur von der Zus. des Pulvers u. nicht von dem während der Verbrennung herrschenden Druck abhängig. Kohlenoxyd tritt als Nebenprod. infolge Reduktion von Kohlensäure durch Kohlenstoff oder Schwefelkalium auf. 4. Bezeichnet man $4KNO_3 + 5C$ mit P, $2KNO_3 + 1C + 1S$ mit Q u. $2KNO_3 + 3C + 2S$ mit R, so lassen sich alle Sorten Schiefspulver von rationeller Zus. als Mischungen der Sätze P, Q u. R in verschiedenen Verhältnissen betrachten. 5. Bei der Verbrennung des Schiefspulvers liefert P die gröfste Energie, Q die gröfste Wärme u. R die gröfste Gasmenge bei Vergleichung gleicher Gewichte. 6. Manche Pulversorten bestehen nur aus einem oder zwei der genannten Sätze, z. B. das französische Sprengpulver nur aus Satz R, das braune westfälische aus $2P + Q$. 7. Die eigentliche Pulverexplosion besteht aus der Verbrennung der Sätze P u. Q u. wird bei Satz R das Kaliumsulfat durch Kohlenstoff reduziert, was Zufuhr von äufserer Wärme erfordert. 8. Obige drei Gleichungen lassen sich in eine zusammenfassen: $16KNO_3 + 20{,}7\,C + 6{,}8\,S = 4{,}31\,K_2CO_3 + 0{,}57\,K_2SO_4 + 3{,}11\,K_2S_2 + 16{,}38\,CO_2 + 8N_2$ und aus dieser zwei Gleichungen ableiten und zwar die eine (a) für das Gasvolum und die andere (b) für die Wärmemenge.

$$\text{a. } V = \frac{160 + 20y + 16z}{14} \,.\, 11\,190;$$

NB. für Pulver bestehend aus 16 Mol. Salpeter, y At. Kohlenstoff u. z At. Schwefel.

Z. B. $16KNO_3 + 20{,}7\,C + 6{,}8\,S = 2082$ g; daher:

$$V = \frac{160 + 20.20{,}7 + 16.6{,}8}{14} \,.\, 11\,190 = 545\,736 \text{ ccm};$$

Hieraus das Gasvolum für 1 g = 545 736 : 2082 = 262 ccm.

b. $W = 1827\,154 - 16\,925y - 8788z$.

Z. B. $W = 1827\,154 - 16\,925.20{,}7 - 8788.6{,}8 = 1417\,048$ cal., daher für 1 g 1417 048 : 2082 = 680,6 cal.

In jeder Pulversorte nehmen mit dem Kohlenstoff und Schwefel die Gasmengen zu und die Wärmemengen ab, und läfst sich die Ordnung, in welcher sich verschiedene Pulversorten hinsichtlich ihrer Energie folgen, direkt aus ihrer Zus. berechnen. Bei konstantem Salpeter- u. Schwefelgehalt wächst die Leistungsfähigkeit mit dem Kohlenstoff, und bei konstantem Salpeter- u. Kohlenstoffgehalt vermindert sich dieselbe, wenn die Menge des Schwefels gröfser wird. 9. Die Zus. aller Pulversorten läfst sich durch die Koordinaten der Punkte einer Dreieckfläche BCD so darstellen, dafs der Eckpunkt B dem Satz Q (gröfste Wärme- u. kleinste Gasmenge), der Eckpunkt C dem Satz R (gröfste Gas- u. kleinste Wärmemenge) und der Eckpunkt D

dem Satz *P* (gröfste Energie während der Verbrennung) entspricht. — Die Punkte der Seiten *BC*, *CD* u. *BD* entsprechen Mischungen der Sätze *Q* u. *R*, *R* u. *P*, *P* u. *Q*. — Punkte auf der Fläche entsprechen Mischungen der Sätze *P*, *Q* u. *R*. — Je näher ein Pukt dem Endpunkt *D* liegt, desto mehr enthält das Pulver vom Satz *P*, desto gröfser ist seine Leistungsfähigkeit, u. kann man daher aus der Lage eines Punktes auf der Dreiecksfläche auf die Zus. und Eigenschaften des entsprechenden Pulvers schliefsen. — 10. Satz *Q* verbrennt schneller als Satz *P* oder *R*, wirkt daher mehr stofsartig u. greift das Metall der Geschütze mechanisch mehr an als die beiden anderen. Infolge des hohen Schwefelgehaltes greift Satz *R* das Metall der Geschütze chemisch mehr an als *P* oder *Q*. — 11. Der Satz *R* hat ökonomisch die vorteilhafteste Zus., wenn der Preis des Schwefels weniger als $^1/_8$ von dem des Salpeters beträgt u. wird zum Sprengen der Gesteine empfohlen. — 12. Der Schwefel entzündet sich zuerst und erhitzt den Salpeter und die Kohle auf die Reaktionstemperatur. — 13. Das neu empfohlene braune (Kakao-)Pulver, welches statt Holzkohle eine durch Erhitzen von Stroh gewonnene, dem Lignit ähnliche Substanz enthält, verbrennt wie gewöhnliches Schiefspulver. Der Sauerstoff der Kohle verbindet sich mit dem Wasserstoff derselben zu W., der Kohlenstoff verbrennt mit Schwefel u. Salpeter. Letztere drei Körper sind im Verhältnis $2P + Q$ gegenwärtig. (A. **265**. 257—315. 8/8. [April.] Kassel.) WACHTER.

M. Lachaud u. **C. Lepierre**, *Untersuchung über das Thallium.* (BPar. [3.] **6**. 232—35. 5/9. — C. **91**. II. 450.) SACHSSE.

O. Mügge, *Über Zwillingsbildung von Chlorbarium.* Hierin widerlegt Vf. den von O. LEHMANN ausgesprochenen Satz, dafs durch den hindernden Einflufs des Lösungsmittels (etwa durch Gummizusatz) die Zwillingsbildung am Chlorbarium befördert werde,. und weist gleichzeitig darauf hin, dafs auch anderweitig z. B. für Silikate dieser Satz kaum Geltung habe, da gerade die frei in Drusenräumen aufgewachsenen Krystalle die kompliziertesten Zwillingsbildungen aufweisen, während die im Gestein eingewachsenen gleichen, aber in ihrer Bildung stark behinderten Silikate, meist relativ einfacheren Aufbau zeigen. (MJa. 1890. II. 141—48.) SAUER.

Gerhard Krüss, *Beiträge zur Chemie des Erbiums und Didyms. Erste Mitteilung.* Um die Bestandteile der Erbium- u. Didymgruppe untersuchen zu können, wurden zunächst die Methoden geprüft, nach denen die beiden Erden voneinander getrennt werden. Die Methode, die sich der verschiedenen Löslichkeit der Kaliumdoppelsalze beider Erden bedient, liefert zwar Präparate, die an der einen oder der anderen Erde angereichert sind, aber niemals erbiumfreies Didym oder didymfreies Erbium enthalten. Das fraktionierte Erhitzen der Nitrate ist belästigend und ungenau, weil nie die ganze Schmelzmasse auf gleiche Temperatur gebracht werden kann. Am besten u. schnellsten läfst sich die Trennung durch fraktionierte Fällung mit NH_3 vollziehen, doch mufs man die Vorsicht gebrauchen, die sehr verdünnte Lsg. der Erdnitrate mit sehr verd. NH_3 zu versetzen, weil man dann schnell und vollständig mischen kann, bevor eine Fällung entsteht. Als Ausgangsmaterial diente Gadolinit, von dem 5 kg mit HCl, der unl. Rückstand durch Schmelzen mit Kaliumdisulfat aufgeschlossen wurden. Die seltenen Erden wurden mit Oxalsäure aus saurer Lsg. gefällt, geglüht u. in HNO_3 gelöst, die durch wiederholtes Eindampfen u. Aufnehmen mit W. neutral gemachte Lsg. wurde spektroskopisch untersucht u. die Fällung so ausgeführt, dafs zu der auf 20 l verd. Nitratlsg. 100 ccm NH_3 von D. 0,91, die mit 2 l W. verd. waren, unter heftigem Umrühren auf einmal zugefügt wurden. Es wurde dekantiert, das Filtrat und Waschwasser auf 20 l eingeengt, wieder mit ebensoviel NH_3 gefällt u. s. f. Die erhaltenen einzelnen Fraktionen wurden spektroskopisch untersucht, die an Erbium, welches zuerst fällt, reichsten wurden vereinigt, in HNO_3 gelöst u. von neuem der fraktionierten Fällung unter-

worfen. Es gelingt so leicht, Erbium vom Didym zu trennen. Das erstere begleiten Holmium, Thulium, Scandium, Ytterbium u. Cer, das letztere Lanthan, Samarium, Yttrium, Terbium. Um reines *Didym* aus dem Prod. der fraktionierten Fällung zu erhalten, wurde die Nitratlsg. mit Natronlauge im Überschuſs versetzt u. mit Chlor behandelt, wobei alles *Cer* ausfiel. Durch Darst. der Doppelsulfate mit K_2SO_4 u. zweimaliges Krystallisieren wurden *Yttrium* und *Terbium* entfernt, deren Doppelsulfate leichter l. sind. *Lanthan* scheidet sich aus, wenn man die wasserfreien Sulfate, die von Kaliumsulfat frei sind, in Eiswasser l. u. die Lsg. auf 40° erwärmt. Das gewonnene Didym hatte das Atomgewicht $\overset{III}{R}$ 145.

Zur Trennung des *Erbiums* von den bei der fraktionierten NH_3-Fällung dasselbe begleitenden schwachen Basen erwies sich die fraktionierte Fällung der Lösung der Chloride der Erden in 50%-igem A. durch eine Lsg. von *Anilin* in 50%-igem A. sehr geeignet. Die Fällung in der Kälte scheint bessere Resultate zu geben als in der Wärme. Der Gegenstand erfordert aber noch nähere Prüfung.

Die Trennungsmethode, die auf der Unlöslichkeit von Didymoxyd in überschüssigem *kohlensauren Ammon* beruht, eignet sich, weil Erbiumcarbonat in kohlensaurem Ammon nur wenig l. ist, nur dann, wenn ein Didym vorliegt, das nur geringe Mengen Erbium enthält.

Nach Verss., die der Vf. gemeinsam mit K. Bröckelmann anstellte, gelingt es, durch mehrstündiges Kochen der aus salpetersaurer Lsg. durch Oxalsäure gefällten Erdoxalate mit einer konz. Lsg. von Kaliumoxalat dem Didym viel farblose Erden u. Erbium in einer Operation zu entziehen u. eventuell schnell zu einem Material für die Darst. von *Scandium* zu gelangen.

Nach Verss. von K. Bröckelmann läſst sich aus einer konz. neutralen Lösung von Didymnitrat durch A. eine Substanz von niederem Atomgewicht als das des Didyms ausfällen, die neben Didym *Yttrium* u. vielleicht auch *Scandium* enthält. — Der Arbeit sind drei Tafeln mit Absorptionsspektren beigegeben. (A. **265**. 1—27. München. Lab. der kgl. Akad. der Wissensch.) Bodländer.

M. Lachaud und **C. Lepierre**, *Bleichromat* (vgl. **90**. II. 6). Das Bleichromat l. sich in verd. Kalilauge (1 ccm = 0,112 g KHO), w. oder k., in ziemlicher Menge und krystallisiert beim Erkalten der wss. Lsg. in orangefarbenen, seidenglänzenden Schuppen aus, welche die Zus. $PbCrO_4.PbO$ haben. Ist das Kali konz., dann bildet es einfach aus dem Bleichromat Bleioxyd: $PbCrO_4 + 2KHO = PbO + K_2CrO_4 + H_2O$. Schm. Kali führt das Bleichromat in Bleisuperoxyd über, $PbCrO_4 + 2KHO = PbO_2 + K_2CrO_4 + H_2$. Kocht man eine Lsg. des neutralen, amorphen Bleichromats mit Chromsäure, so findet man nach kurzer Zeit das amorphe Chromat in klinorhombische Krystalle verwandelt, die ebenfalls neutrales Chromat sind. Beim Schm. von neutralem Bleichromat mit viel Chlornatrium zwei Stunden lang in einem Perrot'schen Ofen erhält man zwei krystallisierte, bestimmt verschiedene Salze, dunkelrot und orangegelb, welche in W. unl. sind. Das rote Prod. ist identisch mit dem schon von Drevermann auf anderem Wege erhaltenen Melanochroït, $2PbCrO_4.PbO$, das orangefarbene Prod. ist durch die Einw. d. Wärme auf das neutrale Bleichromat entstanden, welches dabei bekanntlich O verliert. Seine Zus. läſst sich durch $Pb_4Cr_5.O_{16}$ ausdrücken. (BPar. [3.] **6**. 230—32. 5/9.) Sachsse.

M. Lachaud und **C. Lepierre**, *Analyse des Chromgelbs*. Nach früheren Unterss. der Vff. (s. vorst. Ref.) zerfällt das neutrale Bleichromat mit verd. Kalilauge (112 g KHO pro Liter) nach folgender Gleichung:

$$2PbCrO_4 + 2KHO = PbCrO_4.PbO + K_2CrO_4 + H_2O.$$

Man kann nun diese Zers. zur Bestimmung des Chromats im Chromgelb benutzen. Das letztere wird in gewogener Menge (2 g) in einer verschlieſsbaren Flasche

mit 20 ccm titrierter Kalilauge bis zum Verschwinden der gelben Körner des Chromat geschüttelt. Das basische Chromat, $PbCrO_4.PbO$, setzt sich zu Boden, man verd. mit W. und dekantiert oder filtriert. Das Filtrat wird mit Schwefelsäure zurücktitriert. (BPar. [3.] **6.** 235—37. 5/9.) SACHSSE.

Le Chatelier, *Farbenänderung des Kobaltchlorürs.* Vf. wendet sich gegen eine Besprechung seiner Ansichten über diese Farbenänderung (**91.** II. 339), welche COMBES in der Revue générale des sciences gegeben hat, und weist verschiedene Irrtümer u. falsche Auffassungen nach, die in jener Besprechung enthalten sind. (BPar. [3.] **6.** 209. [24/7.*].) SACHSSE.

Engel, *Farbenänderung des Kobaltchlorürs* (vgl. **91.** II. 417). Nach den vorliegenden neueren Unterss. kennt man, abgesehen von dem blaßblauen, wasserfreien Chlorür, vier Hydrate, nämlich $CoCl_2.H_2O$ (schwach violett), $CoCl_2.2H_2O$ (rot violett), $CoCl_2.6H_2O$ (tiefrot). Die sonst in den Lehrbüchern angeführten Hydrate $CoCl_2.8H_2O$ und $CoCl_2.4H_2O$ existieren nicht. Erhitzt man das Hydrat mit $6H_2O$ vorsichtig und langsam bis über 120°, ohne es zum Schmelzen kommen zu lassen, so geht es von tiefrot zu blaßblau über, ohne daß man die Indigblaufärbung beobachten kann, welche Chlorkobaltlsgg. unter gewissen Umständen annehmen. Das Hydrat $CoCl_2.H_2O$ erhält man, wenn man eine Lsg. von $CoCl_2.6H_2O$ in absolutem A. bis zur vollständigen Trockenheit verdampft. Dasselbe Hydrat hatte DITTE beim Abkühlen einer bei 45—50° gesättigten Lsg. von Chlorkobalt u. Chlorwasserstoff erhalten, wodurch bewiesen ist, daß man bei Ggw. von W. selbst bei niederer Temperatur das Chlorkobalt entwässern kann. Die Entwässerung kann sogar vollständig werden. Vf. hat oft aus salzsauren und warmen Lsgg. von Chlorkobalt einen krystallinischen, blaßblauen Nd. erhalten, welcher aus wasserfreiem Chlorid bestand und kein Chlorhydrat von Chlorkobalt war, wie SABATIER angenommen.

Zur Erklärung der Farbenveränderung der Chlorkobaltlsg. hat man vier Hypothesen aufgestellt: 1. Das Chlorkobalt kann in Lsg. je nach Konzentration und Temperatur entweder wasserhaltig (rot) oder wasserfrei (blau) bestehen. Dagegen läßt sich als Haupteinwurf geltend machen, daß die Lsgg. immer indigoblau aussehen, während das Anhydrid hellblau aussieht, folglich kann die Lsg. nicht das Anhydrid enthalten. 2. Es bestehen zwei Modifikationen des Chlorkobalts, die eine rot, die andere blau. Diese Hypothese ruht auf keiner Thatsache. 3. Es findet eine Zers. des Chlorkobalts in seine Ionen statt. Nach OSTWALD ist die rote Färbung der Kobaltsalze in verd. Lsg. bedingt durch die rote Färbung der Ionen, während das nicht in seine Ionen zerlegte Anhydrid blau ist. Diese Erklärung ist nach dem Vf. rein hypothetisch. 4. Das Hydrat $CoCl_2.6H_2O$ geht in das Hydrat $CoCl_2.H_2O$ über. Da ersteres Salz rot, letzteres violett aussieht, so kann man nicht verstehen, wie die indigblaue Färbung entstehen kann. Jede dieser Hypothesen stellt für die Farbenänderung des Chlorkobalts nur eine Ursache auf, welches auch die Umstände sind, unter denen die Farbenänderung eintritt (Wärme, HCl, A., Salze etc.). Vf. glaubt, für jeden Fall eine besondere Ursache annehmen zu müssen, die aber sämtlich sich auf den gemeinsamen Gesichtspunkt zurückführen lassen: das Chlorkobalt ist im stande mit verschiedenen Substanzen molekulare blaue Verbb. zu bilden, auf deren Entstehung die Farbenänderung beruht.

Bei der Blaufärbung durch Einw. von HCl auf eine Chlorkobaltlsg. in der Kälte entsteht ein Chlorhydrat. Die folgenden Thatsachen sprechen zu Gunsten dieser Annahme und zu Ungunsten der Entwässerungstheorie. Wenn es auch möglich ist, das Hydrat $CoCl_2.H_2O$ und selbst das Anhydrid durch Einw. von HCl in der Wärme zu erhalten, so ist das doch nicht mehr der Fall bei 0°. Vf. hat gefunden, daß HCl Chlorkobalt aus seiner gesättigten Lsg. als Hydrat mit $6H_2O$ fällt, selbst wenn die Lsg. ganz blau geworden ist. Salzsäure von der Zus. $HCl + 6,5H_2O$ genügt,

um Chlorkobalt mit $6 H_2O$ mit blauer Farbe zu l. Chlorkobalt entwickelt nun bei Verb. mit $6 H_2O$ 21,19 Cal. oder 3,53 Cal. pro Mol. H_2O unter der Voraussetzung, daſs bei jedem Mol. H_2O dieselbe Wärmeentw. stattfindet. Salzsäure von der Zus. $HCl + 6,5 H_2O$ entwickelt aber bei stärkerer Verd. nur 0,9 Cal. Selbst das Hydrat $HCl.2H_2O$ entwickelt bei Verb. mit 4,5 Mol. H_2O nur 4,9 Cal. oder 1,1 Cal. pro Mol. H_2O, eine Menge, die kleiner ist als der dritte Teil der Wärme, die bei Verb. des Chlorkobalts mit W. entwickelt wird. Wie soll man also diesen Zahlen gegenüber die Erscheinung einer einfachen Entwässerung verstehen. Man könnte vermuten, daſs die obige Annahme einer gleichmäſsigen Wärmeentwickelung für alle 6 Mol. H_2O nicht richtig sei, sondern daſs fast die ganze Hydratationswärme sich schon bei dem ersten Mol. entwickelte. Indes zeigt der Verf., daſs selbst wasserfreie HCl das W. aus dem Hydrat $CoCl_2.2H_2O$ nicht wegnimmt. Erst wenn man diesem Hydrat einige Tropfen W. zusetzt, wird es durch Einw. von HCl blau.

Die vorstehenden Angaben zeigen, daſs die Entwässerungshypothese durch HCl ohne experimentelle Grundlage ist. Es muſs nun bewiesen werden, daſs die Blaufärbung durch Einw. von überschüssiger HCl auf der Bildung eines Chlorhydrats beruht. Vf. zeigt zunächst, daſs die Löslichkeitsverhältnisse einer bei 0° mit Chlorkobalt und HCl gesättigten Fl. der Annahme eines getrennten Bestehens beider Substanzen widersprechen. Durch starke Abkühlung (—23°) erhält man daraus blaue Krystalle, die sich allerdings wegen ihrer Unbeständigkeit nicht analysieren lassen, für die sich aber aus Analogie mit anderen Chlorhydraten die Formel $CoCl_2.HCl.3H_2O$ vermuten läſst.

Die Löslichkeitskurve des Chlorkobalts bei Ggw. von HCl zeigt, daſs das Chlorhydrat in Lsg. nur bei Ggw. von überschüssiger HCl beständig ist. Setzt man der blauen Lsg. etwas wasserfreies Chlorzink zu, so wird sie rötlich, weil die HCl nunmehr zu Chlorzinkchlorhydrat gebunden wird. Letztere Thatsache ist absolut mit der Entwässerungshypothese unverträglich. Auch Quecksilber- und Antimonchlorid, sowie Zinnchlorür, kurz alle Chloride, welche bei gewöhnlicher Temperatur beständige Chlorhydrate bilden, wirken wie Chlorzink. Dagegen sind NaCl u. KCl wirkungslos.

Betrachtet man nun den Fall, wo die Blaufärbung durch Zusatz gesättigter Lsgg. von $CaCl_2$ oder LiCl zu der gesättigten Chlorkobaltlsg. hervorgerufen wird, so lassen sich der Entwässerungshypothese folgende Einwände machen. Die Lösungswärme des wasserfreien Chlorkobalts ist 18,4 Cal., die des ebenfalls wasserfreien $CaCl_2$ = 17,4 und des LiCl = 8,4 Cal. Wie kann nun das schon mit 6 Mol. H_2O verbundene $CaCl_2$ welches sich mit Wärmeabsorption l., das Chlorkobalt entwässern, während wasserfreies Chlorzink dies trotz eines beliebigen Überschusses nicht thut. Übrigens hat Vf. ein blaues Doppelsalz mit $CaCl_2$ und CHASSEVENT ein solches mit LiCl erhalten, welches der Formel $CoCl_2.LiCl.3H_2O$ entspricht.

Die Blaufärbung durch Einw. von Wärme auf eine gesättigte Chlorkobaltlsg. ist etwas schwerer zu erklären. Vf. glaubt, daſs dies auf einer teilweisen Zers. des Kobaltchlorids in HCl und Oxyd beruht. Ersteres bildet nun mit einem anderen Tle. des Chlorids das Chlorhydrat, dessen Farbe sich mit der des ebenfalls entstehenden Hydrats $CoCl_2.H_2O$ deckt. Vf. weist zur Stütze dieser Annahme darauf hin, daſs sich stets, wenn eine Lsg. von Chlorkobalt durch Wärme blau wird, unter den Dämpfen etwas HCl nachweisen lasse, und daſs beim Eindampfen der Lsg. neben wasserfreiem Chlorkobalt etwas Oxyd zurückbleibe. Setzt man der bei 100° blau gewordenen Chlorkobaltlsg. etwas Zink- oder Quecksilberchlorid hinzu, so nimmt sie die violette Farbe des Hydrats $CoCl_2.H_2O$ an, weil aus den oben angeführten Gründen nunmehr das Chlorhydrat zers. wird. Tritt die Blaufärbung der Chlorkobaltlsg. durch Einw. von A. auf, so läſst sich dies ebenfalls durch Verb. erklären, denn es besteht eine blaue Verb. zwischen Chlorkobalt und A., die man krystallisiert erhalten kann.

Es bleibt nunmehr noch die Erscheinung zu erklären, warum Chlorkobalt auf

Papier blau wird. Um diese Erscheinung ebenfalls als einfache Entwässerung auffassen zu können, hat man eine physikalische Ursache, die Kapillarität, angenommen. Andere poröse Körper (ungebranntes Porzellan, Kaolin, Asbest) rufen die Blaufärbung aber nicht hervor, während nicht poröse Blättchen von Gelatine etc. sie hervorrufen. Es ist also nicht das Papier als poröser Körper, welcher die Einw. hervorruft, sondern es findet eine Einw. zwischen jenem und dem Chlorkobalt statt, ähnlich wie auch andere Chloride nach Girard die Cellulose in Hydrocellulose verwandeln. Die Zers. des Chlorkobalts durch Cellulose läfst sich direkt zeigen, denn wenn man ein durch Chlorkobalt blau gewordenes Papier auswäscht, bleibt doch Kobalt zurück, das sich erst mit verd. HCl ausziehen läfst. (BPar. [3.] **6**. 239—51. 5/9.) Sachsse.

A. Potilitzin, *Die Hydrate des Kobaltchlorürs.* Vf. vertritt den Standpunkt, dafs die Farbenänderung eine einfache Entwässerungserscheinung ist. Die Dissociationstemperatur des festen Hydrates, $CoCl_2 2H_2O$, ist 90—95°, sie ist noch niedriger, wenn das Hydrat gelöst ist, u. am niedrigsten, wenn gleichzeitig Substanzen vorhanden sind, welche, wie A., HCl etc., W. aufnehmen können. Je verdünnter die Lsg. ist, um so höher mufs die Temperatur sein, oder um so mehr mufs man von A. oder HCl zusetzen, um die Farbenänderung hervorzurufen. Hygroskopische Substanzen, Filtrierpapier u. poröse Substanzen, wie Kaolin u. Bimsstein z. B., wirken ebenso. In keinem Falle scheint aber die Entwässerung bis zu dem hellblauen, wasserfreien Salze zu gehen. Es ist wahrscheinlich, dafs die Farbenänderung durch die Bild. des Salzes $CoCl_2.H_2O$ bewirkt wird, dessen dünnere Krystalle violett, während die dickeren blau sind. Die alkoh. Lsg. des Chlorkobalts, selbst im konzentriertesten Zustande, hat immer einen violetten Ton. Mit Jod hat man eine ähnliche Erscheinung, verdünnte Joddämpfe, die mit Luft gemengt sind, sind violett, während sie im reinen Zustande blau erscheinen. (BPar. [3.] **6**. 264—66. 5/9.)
Sachsse.

Organische Chemie.

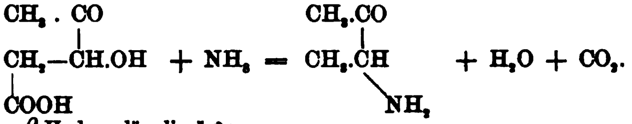
B. Tollens u. **P. Wigand**, *XVII. Über den Pentaerythrit, einen aus Formaldehyd u. Acetaldehyd synthetisch hergestellten vierwertigen Alkohol.* Werden Formaldehyd (194 g), Acetaldehyd (60 g), W. (9000 g) und Kalkhydrat (160 g) in einem Kolben gemischt, so erhöht sich die Temperatur nach kurzer Zeit um ca. 1½ Grad, es tritt schwache Bräunung ein und nach 1—2 Monaten erhält man, nachdem der Kalk mittels Oxalsäure entfernt und die Fl. bis zum Sirup eingedampft ist, aus letzterem ca. 115 g *Pentaerythrit*, $C(CH_2OH)^4$ (F. 250—255°, tetragonale, hemimorphe Krsytalle, Prismen mit Pyramidenflächen, Löslichkeit in W. bei 15° ca. 1:18; optisch inaktiv selbst bei Zusatz von Borax). Der Pentaerythrit führt die alkal. Rk. geringer Mengen von Borax in eine saure über, sublimiert in kleinen Mengen, giebt mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid beim Erwärmen ein *Tetraacetat*, $C_5H_8(C_2H_3O_2)_4$ (F. 84°, glänzende Nadeln aus W. und A. mit Essigsäure), mit Jodwasserstoff (D. 1,656) u. rotem Phosphor beim Erh. drei Jodhydrine: a. Dijodhydrin, $C_5H_8(OH)_2J_2$ (F. 130°, weifse Krystalle, wl. in W., ll. in A.), b. Trijodhydrin, $C_5H_8(OH)J_3$ (F. 62°, weifse, seidenglänzende Nadeln; F. 70°, grofse Rhombentafeln aus A.), c. Tetrajodhydrin, $C_5H_8J_4$ (F. 225°, weifse Blättchen aus Bzl.; Nadeln aus Toluol). Bei der Oxydation des Pentaerythrits wurden als Prodd. Oxalsäure, Ameisensäure u. Kohlensäure, nicht aber Essigsäure erhalten. Es enthält der Pentaerythrit somit kein Methyl u. kommt demselben unter weiterer Berücksichtigung der Nichtbildung eines sekundären Pentyljodürs mit Jodwasserstoff und der Nichtbildung von Jodoform beim Erwärmen mit Jod und Natron obige Konstitution zu. Der Pentaerythrit ist sonach Tetrahydroxymethylmethan, $C(CH_2OH)_4$. Die volle Reaktionsgleichung für die Bildung desselben ist:

$$4CH_2O + CH_3.CHO + H_2O = C(CH_2OH)_4 + CH_2O_2.$$

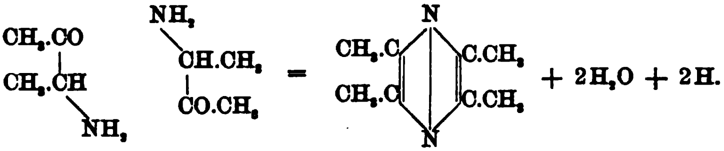
Analoge Verss. mit einem Gemenge von Formaldehyd und anderen Aldehyden mit Kalkmilch waren ohne Erfolg. Krystalle gaben: 1. Formaldehyd, Aceton und Kalk, 2. Formaldehyd, Lävulinsäure, W. und Baryt. (A. **265**. 316—40. 8/8. [29/5.] Göttingen. Agrikulturchem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Scheurer-Kestner, *Sulfonsäuren durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Ricinusöl.* (BPar. [3.] **6**. 251—56. 5/9. — C. **91**. I. 516. 605. 1020; **91**. II. 456.) SACHSSE.

Ludwig Wolff, *Über Hydroxylävulinsäure und Acetakrylsäure.* Bei der Dest. von Lävulinsäure bilden sich zwei isomere Verbb., von denen die früher als α-, jetzt richtiger als γ-Angelikalakton oder *Angelikalakton* kurzweg bezeichnete Verb. mit zwei Atomen Brom sich zu *Monobromlävulinsäure*, F. 59°, verbindet (**87**. 477). Zur sichereren Feststellung von deren Konstitution wurde ihr Verhalten gegen Sodalsg. untersucht; es wird dabei leicht Bromnatrium abgespalten und es entsteht ein Gemisch von β-Hydroxylävulinsäure und Acetakrylsäure, während das erwartete Acetylacetylen nicht erhalten wurde. Zur Trennung der beiden Säuren wurde die verschiedene Löslichkeit derselben in Ä. oder Chlf. benutzt. Die darin wl. *β-Hydroxylävulinsäure*, $C_5H_8O_4$, ist ein wasserhelles, dickes Öl von stark saurer Rk., das in wss. Lsg. Carbonate zersetzt, FEHLING'sche Lsg. und ammoniakal. Silberlsg. reduziert, in W. l. ist und beim Kochen der wss. Lsg. an der Luft Diacetyl bildet. Die Säure verwandelt sich leicht schon beim Stehen im Exsikkator in das *Laktid* $C_{10}H_{12}O_6$, welches weiße Nadeln bildet und bei 240° unter Gasentwickelung schm. Durch h. W. wird das Laktid in die Hydroxylävulinsäure zurückverwandelt. Die Hydroxylävulinsäure wird durch konz. NH_3 schon bei 80°, leichter bei 120—130°, in *Tetramethylpyrazin*, $C_4H_2(CH_3)_4 + 3H_2O$, F. 74—76°, umgewandelt. Das im Exsikkator entwässerte Prod. hat F. 86°, K. 190°. Die Bildung des Tetramethylpyrazins ist der des Benzoinimids aus Benzoïn u. NH_3 analog und verläuft nach den Gleichungen:

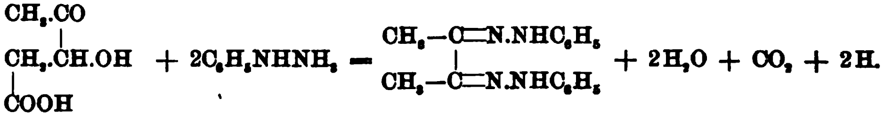


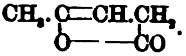
β-Hydroxylävulinsäure



Tetramethylpyrazin.

Als Nebenprod. der Rk. entsteht das *Amid der Trimethylpyrazinessigsäure*, F. 202°. Mit Phenylhydrazin bildet β-Hydroxylävulinsäure das bei 244° schm. *Diacetylosazon* nach der Gleichung:



Dadurch ist bewiesen, daß die β-Hydroxylävulinsäure die Ketolgruppe CO.CH(OH) enthält u. daraus ergiebt sich für die *Bromlävulinsäure* die Formel $CH_3.CO.CHBr.CH_2.CO_2H$, u. für das *Angelikalakton* die Formel .

Mit Hydroxylamin tritt Hydroxylävulinsäure zu der *Isonitrosohydroxyvaleriansäure*, $CH_3.C:(N.OH).CHOH.CH_2.CO_2H$ zusammen. Die Säure schm. bei 145° unter CO_2-Entwickelung. Von ihren Salzen wurden das wasserfreie Silbersalz u. das mit 1 Mol. W. krystallisierende Calciumsalz analysiert. Beim Schm. der Säure entsteht neben freiem *Tetramethylpyrazin* eine bei 178° unter Sublimation schm. Verb. dieser Base mit *Diacetyldioxim* von der Formel: $\begin{matrix} CH_3-C.NOH \\ CH_3-C.NOH \end{matrix}[C_4N_2(CH_3)_4]_2$. Die Entstehung dieser Körper aus dem vermutlich primär gebildeten Oxim des Dimethylketols ist noch nicht aufgeklärt.

Bei der Zers. von Monobromlävulinsäure mit kohlensaurem Natron entsteht nur wenig *β-Acetakrylsäure*; eine bessere Ausbeute an dieser Säure — 90 % — wurde durch Anwendung von essigsaurem Natron und Eg. bei Ausschluß von W. erhalten. Die Säure $CH_3.CO.CH:CH.CO_2H$ hat F. 125°, ihre wss. Lsg. reagiert stark sauer, das Calcium-, Zink- u. Silbersalz sind wasserfrei, der *Äthylester*, $C_5H_5O_3.C_2H_5$, bildet eine wasserhelle Fl. von D°. 1,057 u. K. 206—207°. Durch Hydroxylamin entsteht aus Acetakrylsäure *β-Ketoximakrylsäure*, $CH_3.C:(N.OH).CH:CH.CO_2H$; dieselbe schm. bei 206° unter Zers., ihr Bariumsalz ist wasserfrei. Mit Phenylhydrazin bildet Acetakrylsäure die *Phenylhydrazonacetakrylsäure*, $CH_3.C:(N.NH.C_6H_5).CH:CH.CO_2H$; sie schm. unter Gasentwickelung bei 160° und es scheint hierbei das von Ach (**89**. II. 650) beschriebene *Phenylmethylpyridazon* zu entstehen. Beim Eintragen von Acetakrylsäure in warmes Barytwasser zersetzt sich die Säure u. unter den Zersetzungsprodd. wurden Aceton, Oxalsäure und eine kleine Menge einer bei 207° schm. zweibasischen Säure der Formel $C_8H_8O_5$ nachgewiesen. Die Lsg. der Acetakrylsäure in Chlf. nimmt leicht Brom ohne Entwickelung von HBr auf und bildet die bei 108° schm. *α-β-Dibromlävulinsäure*, $CH_3.CO.CHBr.CHBr.CO_2H$. Durch Natriumamalgam wird Acetakrylsäure in ein Gemisch von *Lävulinsäure* u. Valerolakton übergeführt. Bromwasserstoff addiert sich zu Acetakrylsäure unter Bildung von *α-Bromlävulinsäure*, $CH_3.CO.CH_2.CHBr.CO_2H$, F. 79—80°. Die Bildung einer α-Säure ist interessant, weil dadurch bewiesen wird, daß auch bei der Acetakrylsäure die Carbonylgruppe einen stärkeren orientierenden Einfluß ausübt als die Carboxylgruppe. Neben der α-Bromlävulinsäure entsteht merkwürdiger Weise die bei 114—115° schm. mit der obigen isomere *Dibromlävulinsäure*. Durch h. W. oder durch Carbonate wird das Brom der α-Bromlävulinsäure gegen die Hydroxylgruppe ausgetauscht und es entsteht *α-Hydroxylävulinsäure*, $CH_3.CO.CH_2.CH(OH).CO_2H$; die Säure hat F. 103 bis 104°, ist ll. in W. u. A., wl. in Chlf. u. Ä., swl. in CS_2, Bzl., Lg. Die wss. Lsg. reagiert stark sauer u. reduziert Fehling'sche und ammoniakalische Silberlsg. Beim Erwärmen auf 100° spalten 2 Mol. Säure 2 Mol. W. ab u. es entsteht das bei 263° schm. Laktid $C_{10}H_{12}O_6$, welches beim Kochen mit W. in die Säure zurückverwandelt wird. (A. **264**. 229—60. Straßburg.) Bodländer.

Ch. Ordonneau, *Acidität der grünen Trauben und Darstellung von Äpfelsäure*. Nach Brunner u. Chuard kann man aus grünen Trauben durch kohlensauren Kalk ein in sd. W. l. Salz ausziehen, welches aus Kalkglyoxalat besteht. Vf. hat auf diese Weise ein Gemenge von zwei Salzen erhalten, einmal Kalktartrat u. dann ein Doppelsalz von Rechtsweinsäure u. Linksäpfelsäure $C_4H_4O_6Ca + C_4H_4O_5Ca + 6H_2O$. Behandelt man das Doppelsalz mit einer Säure, so verwandelt es sich in Calciumtartrat u. Calciumdimalat:

$$2(C_4H_4O_6Ca + C_4H_4O_5Ca) + SH_2O_4 = \\ 2(C_4H_4O_6Ca) + (C_4H_4O_5)_2Ca + CaSO_4 + H_2O.$$

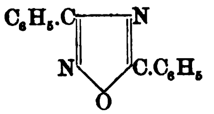
Mit Salzsäure erhält man ein zur Darstellung von Weinsäure hinreichend reines Calciumtartrat, aber das Chlorcalcium verhindert die Abscheidung des Dimalats durch Krystallisation. Die Bestimmung der Weinsäure kann in diesem Doppelsalze nicht

in der gewöhnlichen Weise nach dem Verfahren GOLDEMBERG's ausgeführt werden, weil man die Äpfelsäure gröfstenteils als Weinsäure mit bestimmt. Man kann das Doppelsalz leicht künstlich darstellen, indem man äquimolekulare Mengen Rechtsweinsäure u. Linksäpfelsäure mit Alkali sättigt u. mit essigsaurem Kalk fällt. Die Ausbeute ist nicht theoretisch, da das Doppelsalz ll. in Lsgg. von organisch sauren Salzen, namentlich aber auch in Chlorcalcium ist. Sättigt man das Gemisch beider Säuren mit Kalkmilch, statt mit Alkali, so erhält man zunächst einen Nd. von Calciumtartrat, dann in dem Mafse, wie die Fl. gesättigt wird, das Doppelsalz, während der Überschufs des Calciummalats in Lsg. bleibt. Man darf nach diesen Angaben vermuten, dafs die Glykolsäure, welche ERLENMEYER fertig gebildet in grünen Trauben gefunden hat, u. die Glyoxylsäure BRUNNER's aus Weinsäure-Äpfelsäure bestehen.

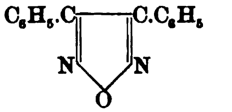
Die Äpfelsäure verschwindet mit der Reife der Trauben u. verschwindet auch vollständig mit dem Altern des Weines. Der Wein der Vendée gab 1890 gleich nach seiner Bereitung 15 g Tartromalat pro Liter. Derselbe Wein, 20 Jahre alt, enthielt keine Spur mehr. Die oben erwähnte Zers. des Tartromalats mit verdünnter Schwefelsäure in Ca-Tartrat u. l. Dimalat kann vorteilhaft zur Darst. von Äpfelsäure benutzt werden. (BPar. [3.] **6**. 261—64. 5/9.) SACHSSE.

F. D. Dodge, *Über das Diphenylfurazan u. einige Derivate der Oxime*. Durch Entziehung von Wasser aus Benzildioxim entstehen unter verschiedenen Versuchsbedingungen drei isomere Körper (**88**. 596), das *Dibenzenylazoxim*, F. 108°, Formel I, eine bei 135—136° schm. Verb. von der Struktur II u. ein Körper vom F. 94°, der bei der Reduktion Dibenzyl giebt u. demnach die Formel III besitzt u. nach der Nomenklatur von WOLFF als *Diphenylfurazan* zu bezeichnen ist:

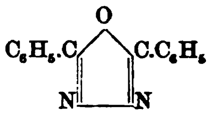
I



II



III



Diphenylfurazan wurde durch dreistündiges Erhitzen von Benzil-α-dioxim mit W. auf 200—210° dargestellt; es bildet rhombische Krystalle vom F. 94° und dest., höher erhitzt, zum Teil unverändert, zum Teil spaltet es sich in Benzonitril und Phenylisocyanat; bei 300° entsteht aufserdem das bei 110° schm. isomere *Dibenzenylazoxim*. Die Bildung desselben aus den ursprünglichen Zersetzungsprodd., Benzonitril und Phenylisocyanat, ist nicht anzunehmen, weil es auch bei Ggw. von Anilin in kleiner Menge entsteht, welches das Phenylisocyanat gebunden hätte. Eine Rückumlagerung von Dibenzenylazoxim in Diphenylfurazan wurde nicht beobachtet.

Bei der Behandlung mit roter HNO_3 entsteht aus Diphenylfurazan das bei 218—220° schm. Produkt $(C_6H_4NO_2)_2C_2N_2O$, wahrscheinlich das Dinitroderivat des nicht umgelagerten Diphenylfurazans. Bei Einw. von starker H_2SO_4 entsteht aus Diphenylfurazan eine Sulfosäure. Nascierender Wasserstoff bleibt ohne Einw.

Es wurde versucht, den Sauerstoff des Diphenylfurazans durch S zu ersetzen, u. zu diesem Zwecke wurde das Oxim des Benzophenons mit Phosphorpentasulfid vers. Es entstand dabei aber das bei 101—102° schm. *Thiobenzanilid*. Die Rk. ist also der BECKMANN'schen Umlagerung analog.

Bei der Einw. von P_2S_5 aus Acetoxim wurde kein Acetonderivat, sondern das *Ammonsalz der Thiophosphorsäure*, $PS\begin{cases}ONH_4\\OH\\OH\end{cases}$, erhalten; dasselbe krystallisiert aus k. W. in grofsen, glasglänzenden Prismen, ist ll. in W., wl. in A., unl. in Ä. und CS_2, reagiert sauer, entwickelt mit Alkali NH_3, giebt mit HgO HgS u. Phosphor-

säure u. mit Bleizucker einen weifsen Nd., der beim Erhitzen in PbS umgewandelt wird. (A. **264**. 178—87. Heidelberg. Lab. von V. MEYER.) BODLÄNDER.

Arnold Voswinkel, *Vorkommen von Xylose lieferndem Gummi.* Vf. fand dasselbe in dem Eierpilz (Cantharellus cibarius). Zur Darst. wurde der zerkleinerte Pilz mit Natronlauge ausgezogen, die Fl. mit A. gefällt u. der Nd. mit durch HCl etwas angesäuertem A. behandelt. Das Produkt gab die Phloroglucin- u. Furfurolreaktion u. liefs sich durch verd. Schwefelsäure in Xylose umwandeln, die durch ihre Eigenschaften u. Verbb. identifiziert wurde. Dasselbe Kohlehydrat wie in Cantharellus ist auch in Hydnum repandum, Clavaria flava u. Botrytis, Psaliota campestris, Boletus edulis und granulatus vorhanden. (PCH. **32**. 505—7. 3/9.) SACHSSE.

R. Schweitzer, *Einige Siedepunktsbestimmungen hochmolekularer Körper.* Die Anwendung des Luftthermometers von MEYER und GOLDSCHMIDT gelang nur beim Anthrachinon, weil von den unters. Körpern nur dieses längere Zeit ohne Zers. unter Rückflufs gekocht werden kann. K. korr. ist nach dem Luftthermometer 381,5° nach einem mit Stickstoff gefüllten Quecksilberthermometer 384°. Die korrigierten K. wurden für die folgenden Stoffe mit dem mit Stickstofffüllung versehenen Quecksilberthermometer bestimmt: Anthracen 351°, Reten 394°, Phenylnaphtylcarbazol 454°, β-Dinaphtylamin 483°, Tribenzylamin 380—390°, β-Dinaphtylketon 464°, α-Naphtylphenylketon, Chrysen 448°, Picen über 500°, Dianthryl über 500°, Tetraoxyanthrachinon über 500°. K. von Alizarin und Phenanthrenchinon konnte wegen der dabei eintretenden starken Zers. nicht bestimmt werden. (A. **264**. 193—96. Heidelberg. Lab. von V. MEYER.) BODLÄNDER.

A. Claus u. **Fr. Immel**, *Über die Orientierungsfolge bei der Substitution mehrfach substituierter Benzolderivate.* 1. *Sulfonierung des o-Toluidins.* Bei der Einw. von stark rauchender H_2SO_4 auf o-Toluidin entsteht *in der Wärme o-Toluidin-p-sulfonsäure* neben geringen Mengen einer zweiten, bisher nicht näher untersuchten Sulfonsäure; diese bildet sich bei niederer Temperatur in gröfserer Menge, daneben aber auch die p-Sulfonsäure, die, um die Differenzen der Angaben von GERNER von denen von NEVILLE u. WINTHER aufzuklären, näher untersucht wurde. Die Angaben der letztgenannten Autoren erwiesen sich durchweg als richtig. Beim Behandeln der wss. Lsg. der p-Sulfonsäure mit 1 Mol. Brom entsteht *o-Brom-o-toluidin-p-sulfonsäure*, deren Bariumsalz 3 Mol. Wasser enthält, u. die in wss. Lsg. mit noch 1 Mol. Brom reagiert u. einen Nd. giebt, aus dem durch Sublimation *o-p-Dibrom-o-toluidin*, F. 50°, entsteht; dessen Platindoppelsalz krystallisiert mit 1 Mol. W. Beim Erhitzen der Monobromsulfonsäure mit HCl auf 120—130° entsteht *o-Brom-o-toluidin*, F. 56°; wird die Amidgruppe in der Sulfosäure durch Hydroxyl ersetzt, so erhält man *o-Kresol-p-sulfonsäure* u. aus dieser durch Brom *o-p-Dibrom-o-kresol*, F. 57°.

Bei der Sulfonierung von o-Toluidin unter 0° entsteht neben der o-Sulfonsäure *o-Toluidin-a-m-sulfonsäure*, die mit 1 Mol. W. krystallisiert, deren Natriumsalz 3, deren Bariumsalz $2^1/_2$, u. deren Calciumsalz 6 Mol. W. enthält. Durch Brom werden immer zwei Wasserstoffatome ersetzt, ohne Eintritt einer Nebenreaktion, u. es entsteht *o-p-Dibrom-o-toluidin-a-m-sulfonsäure*, die mit einem und deren Bariumsalz mit $8^1/_2$ Mol. W. krystallisiert. Der Ersatz der Sulfongruppe durch Brom gelang gar nicht, der durch Wasserstoff nur äufserst schwierig, u. nur eine kleine Menge *o-p-Ditoluidin*, F. 50°, wurde dabei erhalten. Leichter gelingt der Ersatz des Amids durch Brom, u. dabei wurde *o-di-m-Tribromtoluol-p-sulfonsäure* gebildet. Auch in dieser konnte die Sulfongruppe nur schwierig eliminiert werden; doch gelang es, durch überhitzten Wasserdampf die Säure in das bei 53° schm. *o-di-m-Tribromtoluol* überzuführen u. dadurch den Nachweis zu liefern, dafs in der Dibrom-o-toluidinsulfonsäure die beiden Bromatome die m-Stellungen zum Methyl einnehmen, also die p- u. o-Stellung zur Amidgruppe, wodurch weiter bewiesen wird, dafs die zweite in der

Kälte aus dem o-Toluidin entstehende Sulfonsäure die Sulfongruppe in der m-Stellung zum Amidreste haben mufs.

Für den Verlauf der Reaktion bei der Sulfonierung von o-Toluidin ist nicht die Säuremenge entscheidend, sondern die Temperatur, indem bei niederer Temperatur die Sulfongruppe vorwiegend die m-Stellung zur Amidgruppe aufsucht. Eine analoge Erscheinung konnten die Vff. beim Studium der *Sulfonierung des p-Toluidins* beobachten. Während in der Wärme vorwiegend die *p-Toluidin-o-sulfonsäure* entsteht, ist das Hauptprod. der Einw. von H_2SO_4 in der Kälte die *p-Toluidin-m-sulfonsäure*, die mit einem Mol. W. krystallisiert u. die beim Kochen mit Brom in das *Di-o-m-tribrom-p-toluidin*, F. 83°, übergeht.

Anilin giebt mit H_2SO_4 auch in der Kälte nur eine Sulfonsäure, die Anilin-p-sulfonsäure; der Einflufs der Temperatur kann also nicht allein für die Stellung der Sulfongruppe entscheidend sein; es mufs auch ein zweiter Einflufs hinzutreten, und diesen sehen die Vff. in der Methylgruppe oder allgemeiner in der Einw. einer zur Amidogruppe o-ständigen Gruppe, die entgegen der Orientierung der Amidogruppe die Sulfongruppe zu dieser in die m-Stellung zu ziehen vermag. Verss., die mit der Sulfonierung von o-Bromanilin in der Kälte begonnen worden sind, scheinen diese Annahme zu bestätigen. (A. **265**. 67—87. Freiburg i. Br.) BODLÄNDER.

Ad. Claus u. **Chr. Mann**, *Über die Orientierungsfolge bei der Substitution mehrfach substituierter Benzolderivate. II. Sulfonierung des p-Chlornitrobenzols und des p-Chloranilins.* Bei der Sulfonierung des p-Chlornitrobenzols entsteht unter den verschiedensten Bedingungen bezüglich der Konzentration der H_2SO_4 und der Höhe der Temperatur immer nur eine Säure, die *o-Chlor-a-m-nitrobenzolsulfonsäure*, was, da die beiden Substituenten die gleiche Stellung für die Besetzung durch die Sulfongruppe begünstigen, mit den sogenannten Orientierungsregeln übereinstimmt. Die Säure bildet mit 2 Mol. W. Krystalle, die nach VON KRAATZ triklin sind ($a:b:c = 0{,}8584:1:0{,}8520$, α 91° 50′, β 116° 54′, γ 87° 49′). Von ihren Salzen wurden das wasserfreie Kalium- und Bariumsalz und die mit resp. 1, 1, 8, 5 und 7 Mol. W. krystallisierenden Ammonium-, Natrium-, Calcium-, Kupfer- und Bleisalze unters.; das Sulfonchlorid hat F. 89—90°, das Sulfamid F. 185—186°. Durch Reduktion der Säure mit Zinn und HCl entsteht *p-Chloranilin-m-sulfonsäure*, $C_6H_3.NH_2.Cl.SO_3H$, die wasserfrei krystallisiert und deren Bariumsalz 6 Mol. W. enthält.

Die Sulfonierung des p-Chloranilins ist wegen der grofsen Neigung zur Farbstoffbildung sehr schwierig; am besten gelingt dieselbe durch Eintragen des trocknen Sulfates in die 8fache Menge rauchender H_2SO_4, die 15% Anhydrid enthält. Durch Umkrystallisieren des Reaktionsprod. aus h. W. läfst sich dasselbe in zwei Monosulfonsäuren zerlegen, von denen die *p-Chloranilin-m-sulfonsäure*, $C_6H_3.Cl^4.NH_2^1.SO_3H^3$, die am wenigsten l. u. identisch mit der oben beschriebenen durch Reduktion des entsprechenden Nitroderivates erhaltenen Säure ist. Die *o-Chloranilin-o-sulfonsäure*, $C_6H_3.Cl^4.NH_2^1.SO_3H^2$, hat 2 Mol. Krystallwasser. Ob ein Einflufs der Temperatur auf vorwiegende Bildung der einen oder der anderen der beiden isomeren Säuren besteht (vergl. CLAUS u. IMMEL vorst. Ref.) ist noch nicht festgestellt. (A. **265**. 87—92. Freiburg i. B.) BODLÄNDER.

G. Daccomo, *o- und p-Chlorthiophenol.* Auf dieselbe Weise wie früher (**91**. II. 533) das m-Chlorthiophenol hat Vf. nunmehr die o- und p-Verb. dargestellt. *p-Chlorphenyldithiocarbonat* wurde erhalten durch Einw. von Diazochlorbenzolchlorid aus p-Chloranilin auf das Kaliumdithiocarbonat. Die Verb. bildet weifse, perlmutterglänzende Schüppchen, die in den meisten organischen Lösungsmitteln ll. sind, aber keinen festen F. zeigen. Es ist möglich, dafs das Prod. ein Gemenge der beiden Isomeren $CO(SC_6H_4Cl)_2$ u. $CS.SC_6H_4Cl.OC_6H_4Cl$ ist. Läfst man das Diazochlorbenzolchlorid statt auf K-Dithiocarbonat auf K-Xanthogenat einwirken, so erhält man

Chlorphenylxanthogenat, $CS.OC_2H_5.S.C_6H_4Cl$, weiße Krystalle, welche bei 124—126° zu einer farblosen Fl. schmelzen. Durch Verseifung beider Verb. mit alkoh. Kali entsteht das *p-Chlorthiophenol*, C_6H_4ClSH, welches alle Eigenschaften der schon von OTTO (A. **143**. 109) beschriebenen Verb. hat. Mit Schwefelsäure entsteht dieselbe violette Färbung wie mit m-Chlorthiophenol. Das *Acetyl-p-chlorthiophenol*, durch Einw. von Chloracetyl erhalten, ist krystallinisch, ll. u. sd. bei gewöhnlichem Drucke bei 255°. $D_{19/5}$. 1,2629. *Benzoyl-p-chlorthiophenol* bildet große Krystalle, welche bei 75,5° schm.

o-Chlorthiophenol wird in ganz entsprechender Weise aus o-Diazochlorbenzol dargestellt. Es bildet eine farblose, das Licht stark brechende Fl. von durchdringendem, aber nicht unangenehmem Geruche. K. 204—206°, $D_{19/5}$. 1,2752. In seinen Rkk. gleicht es der m-Verb., nur ist es weniger beständig, entwickelt, sich selbst überlassen, H_2S u. scheidet festes Chlorphenylsulfid ab. Von dem o-Chlorthiophenol stellte Vf. noch dar die *Acetylverb.*, K. 254—258°, $D_{19/5}$. 1,2659, und die *Benzoylverb.*, K. 335—340° unter Zers., $D_{19/5}$. 1,2785.

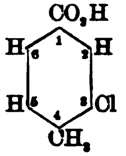
Zur Vergleichung mit den drei Chlorthiophenolen stellte Vf. die drei Chlorphenole dar. o- u. p-Chlorphenol werden erhalten durch Einw. von trocknem gasförmigem Chlor auf Phenol bei gewöhnlicher Temperatur. Das m-Chlorphenol wurde nach den Methoden von BEILSTEIN u. KURBATOW u. von UHLEMANN dargestellt, nach beiden Methoden waren indes die Ausbeuten gering. *Acetyl-o-chlorphenol*, Fl., K. 204—208°, $D_{19/5}$. 1,1709. *Benzoyl-o-chlorphenol*, K. 308—312°, $D_{19/5}$. 1,1974. *Acetyl-m-chlorphenol*, K. 226—228°, $D_{19/5}$. 1,2165. *Benzoyl-m-chlorphenol*, fest, F. 71°. *Acetyl-p-chlorphenol*, Fl., K. 230—232°, $D_{19/5}$. 1,2404. *Benzoyl-p-chlorphenol* fest, F. 87°. (ACF. **14**. 1—13. Juli. Modena. Pharm. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

P. Juillard u. **Curchod**, *Molekulare Erniedrigungen des Phenols.* Für die molekulare Erniedrigung des Phenols sind zwei Werte gegeben. Der erste, 67,5, geht aus Verss. hervor, die RAOULT mit einem bei 37,8° schmelzbaren Phenol mit Naphtalin, Campher, Benzoësäure u. Thymol angestellt hat. Der zweite, nahe 76, ist das von EYKMANN bei einer Menge von Substanzen mit je 7 ccm Phenol erhaltene Mittel. Vff. haben gefunden, daß die molekulare Erniedrigung des bei 41,2° schm. Phenols mit der Natur der gelösten Substanz schwankt. Die erhaltenen Zahlen nähern sich bald 67,5, bald 76, das Mittel ist 68,5 für W., β-Naphtol, p-Toluidin, Anilin, Nitrobenzol, Phtalsäureanhydrid, Diphensäureanhydrid, α-Naphtylamin, Amylalkohol, Ricinolsäure, Anhydrobenzhydrocarbonsäure, $C_{15}H_{10}O_4$, Salol. Für neutrale Ester, namentlich die Ester zweibasischer Säuren, Methyldiphtalat, Succinylbernsteinsäureester, Äthylmalonat, Äthylsuccinat, Acetessigsäureester ist das Mittel 75,81. Die Erniedrigung 68,5 ist die allgemeinste u. muß folglich für die mit Phenol angestellten kryoskopischen Verss. angenommen werden, außer für die Ester, für welche die Zahl 75,81 anzunehmen ist. (BPar. [3.] **6**. 237—38. 5/9.) SACHSSE.

Ad. Claus u. **Nils Davidsen**, IV. *Nitrierung der o-Chlor-p-toluylsäure.* Beim Erhitzen (200°, Rohr) der o-Chlor-p-toluylsäure mit konz. Salpetersäure (D. 1,52) entsteht nur a. m-Nitro-o-chlor-p-toluylsäure, $(CH_3)^4.C_6H_2(NO_2)^5Cl^2(CO_2H)^1$ (F. 180 bis 181,5°, farblose Nadeln, resp. Prismen, s. **89**, II. 180), während bei Anwendung verdünnterer HNO_3 (D. 1,45—1,48) u. niederer Temperatur neben jener in geringer Menge m-Nitro-o-chlor-p-toluylsäure, $(CH_3)^4.C_6H_2(NO_2)^3Cl^2(CO_2H)^1$ (F. 192°, farblose Nadeln aus mit etwas W. versetzter h. alkoh. Lsg., in W. leichter l. als die isomere Säure, unl. in PAe.) resultiert. Beide Säuren werden mittels der Magnesiumsalze getrennt. Derivate der a. m-Nitro-o-chlor-p-toluylsäure (F. 181°): 1. Magnesiumsalz, $(CH_3.C_6H_2.NO_2.Cl.CO_2)_2Mg + 8H_2O$ (asymmetrische Tafeln, ll. in W.), 2. Äthylester, $CH_3.C_6H_2.NO_2.Cl.CO_2.C_2H_5$ (F. 60°, farblose Tafeln oder Nadeln aus A.); 3. a- m-Amido-o-chlor-p-toluylsäure, $(CH_3)^4.C_6H_2(NH_2)^5Cl^2(CO_2H)^1$ (F. 220°, farblose Nadeln

aus h. W.), aus der Nitrosäure mittels Zinn u. Salzsäure; 4. o-a. m-Dichlor-p-toluylsäure, $(CH_3)^4.C_6H_2.Cl^5.Cl^3(CO_2H)^1$ (F. 187°, farblose Nadeln aus h. A.), aus der Amidosäure mittels Diazotierens etc., 5. a. m-Brom-o-chlor-p-toluylsäure, $CH_3)^4.C_6H_2.Br^5.Cl^3(CO_2H)^1$ (F. 192—193°, farblose Nadeln, ll. in A., fast unl. in W.), erhalten aus der Diazoverb. mittels Kupferbromür. — Derivat der m-Nitro-o-chlor-p-toluylsäure: Magnesiumsalz, $(CH_3.C_6H_2.NO_2.Cl.CO_2)_2Mg + 3^1/_2H_2O$ (farblose Nadeln, noch leichter l. in W. als obiges Salz mit $8H_2O$), aus den Mutterlaugen des mit $8H_2O$ krystallisierenden Salzes. Die Mesostellung der Nitrogruppe zwischen Chlor- und Methyl ist nicht speziell nachgewiesen, ergiebt sich aber indirekt aus der Gewinnung der dritten möglichen Isomeren, der o-Nitro-o-chlor-p-toluylsäure aus dem (6)-Nitro-(2)-chlor-p-toluidin, $(CH_3)^4.C_6H_2(NO_2)^6.Cl^2(NH_2)^1$ (F. 70,5°, orangegelbe Blätter aus A.). — Der Nachweis für die Struktur der a. m-Nitro-o-chlor-p-toluylsäure wurde einerseits dadurch erbracht, dafs Vff. diese Säure synthetisch aus dem entsprechenden (5)Nitro-(2)chlor-p-toluidin, $(CH_3)^4.C_6H_2(NO_2)^5Cl^2(NH_2)^1$ (F. 129,5°, orangerote Blätter aus h. A.), durch Austausch des Amidorestes gegen die Carboxylgruppe über das Nitril, $(CH_3)^4.C_6H_2(NO_2)^5.Cl^3(CN)^1$ (F. 93°, fast farblose Nadeln aus Ä.), darstellten, und andererseits dadurch, dafs bei Ersatz der Nitrogruppe durch Chlor die (5-2)-Dichlor-p-toluylsäure (F. 187° s. o.) resultiert. — Beide Mononitrosäuren gehen beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure in m-a.m-Dinitro-o-chlor-p-toluylsäure, $(CH_3)^4.C_6H(NO_2)_2^{3.5}Cl^3(CO_2H)^1$ (F. 233°, farblose Nadeln) über, von welcher dargestellt wurden: a. das Bariumsalz mit $1H_2O$, etwas gelbliche Krystalle, Säulen, b. der Äthylester (F. 71°, feine Nadeln, resp. Blättchen aus A.). (A. 265. 341—50. 8/8. [3/4.] Freiburg i. B. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Ad. Claus u. Ph. Böcher, V. *Nitrierung der m-Chlor-p-toluylsäure.* Hinsichtlich der Orientierungsverhältnisse in der m-Chlor-p-toluylsäure:



waren bei der Nitrierung alle drei möglichen Mononitroderivate zu erwarten und zwar, da die Stelle (2) am schlechtesten orientiert ist, die (2)-Nitro-(3)-chlor-p-toluylsäure in untergeordnetster Menge (erhalten 5—10%). In Betreff der Stellen (5) und (6) war es zweifelhaft, ob die Summe aus m-Orientierung des Carboxyls + o-Orientierung des Methyls- oder die Summe aus o-Orientierung des Carboxyls + p-Orientierung des Chlors für die Nitrierung die gröfsere ist. Die Unterss. entschieden für die letztere Summe, u. zwar wurden ca. 60—70% (6)-Nitro-(3)-chlor-p-toluylsäure und ca. 20—30% von dem (5)-Nitroderivat gewonnen. Die nach der Nitrierung entstandene Reaktionsmasse wird in W. gegossen, die ausgeschiedene Krystallmasse (F. 120—170°) mit vielem W. gekocht, wobei sich nach einiger Zeit ein Öl abscheidet, das zum grofsen Teil aus der (5)-Nitrosäure (F. 159°) besteht. Aus der heifs filtrierten Lsg. fällt beim Abkühlen ein Teil der (6)-Nitrosäure (F. 184—185°), worauf zur weiteren Gewinnung reiner Säuren das gebliebene Säuregemisch in die Barytsalze verwandelt u. der fraktionierten Krystallisaton unterworfen werden mufs. So erhielten Vff. aufser den Säuren vom F. 184—185° u. 159° (s. o.) auch die (2)-Nitrosäure vom F. 211°. Alle drei Säuren sind sll. in Aceton, Ä., A., wl. in PAe., swl. in Bzl. — 1. (6)-Nitro-(3)-chlor-p-toluylsäure, $(CH_3)^4.C_6H_2(NO_2)^6Cl^3(CO_2H)^1$ (F. 184—185°, farblose Nadeln aus A.), von Vffn. auch dargestellt aus dem a.o-Nitro-m-chlor-p-toluidin, $(CH_3)^4.C_6H_2(NO_2)^6Cl^3(NH_2)^1$ (F. 165°, goldgelbe Blättchen aus h. A.), durch Überführung in das Nitril $(CH_3)^4.C_6H_2(NO_2)^6Cl^3(CN)^1$ (F. 157°, durchsichtige, in Masse bräunlich rote Tafeln oder Säulen, ll. in A.) und Verseifen desselben. Derivate derselben: a. Bariumsalz mit $1^1/_2H_2O$, farblose Tafeln, b. Calciumsalz, wasserfreie, farblose Nadeln, ll. in W.; c. Kaliumsalz mit $^1/_2H_2O$, glänzende Blättchen, d. a.o-Amido-m-chlor-p-toluylsäure, $(CH_3)^4.C_6H_2(NH_2)^6Cl^3(CO_2H)^1$ (F. gegen 220°, farblose Nadeln aus A.), erhalten durch

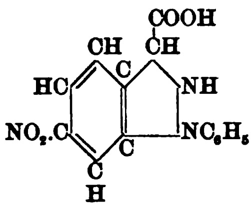
Reduktion der Nitrosäure mit Eisenpulver und HCl, giebt durch Diazotieren u. Behandeln mit Kupferchlorür die o-a.m-Dichlor-p-toluylsäure (F. 187°), wodurch die Stellung (6) für den Amido-, resp. Nitrorest bewiesen ist. — 2. a.m-Nitro-m-chlor-p-toluylsäure, $(CH_3)^4.C_6H_2(NO_2)^5Cl^3(CO_2H)^1$ (F. 159°, farblose, seidenglänzende Nadeln aus W.), auch erhalten durch Ersatz der Amidogruppe in der m-Nitro-m-amido-p-toluylsäure (F. 214°) durch Chlor. Die auf beiden Wegen erhaltenen Säuren lieferten die gleiche (3-5)-Dichlor-p-toluylsäure, $(CH_3)^4\ C_6H_2Cl_2{}^{3.5}(CO_2H)$ (F. 188°, Blättchen aus A.). Derivate der a.m-Nitro-m-chlor-p-toluylsäure: a. Bariumsalz mit $1^1/_2H_2O$, Säulen, ll. in W., b. Calciumsalz, wasserfreie, farblose Nadeln, c. Ammoniumsalz, Nadeln, sll. in W. — 3. o-Nitro-m-chlor-p-toluylsäure, $(CH_3)^4.C_6H_2(NO_2)^2Cl^3(CO_2H)^1$ (F. 211°, farblose, perlmutterglänzende Blätter, ll. in W.); Derivate: a. Bariumsalz mit $1^1/_2H_2O$, weiſse, undurchsichtige, rosettenartig zusammengesetzte Stäbchen, b. Calciumsalz, glasglänzende Nadeln, wasserfrei. (A. **265**. 351—63. 8/8. [3/4.] Freiburg i. B. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

Ad. Claus u. **Jul. Herbabny**, *6. Nitrierung und Bromierung der o-Brom-p-toluylsäure.* Die bei der Nitrierung der o-Chlor-p-toluylsäure gemachten Beobachtungen (sub. 4) wurden durch die Unterss. der Vff. für die Bromverb. bis ins einzelnste bestätigt, so daſs eine einfache Beschreibung der dargestellten Nitrobromverbb. genügt: 1. a. m-Nitro-o-brom-p-toluylsäure, $(CH_3)^4.C_6H_2(NO_2)^5.Br^2.(CO_2H)^1$ (F. 203°, weiſse Nadeln durch Sublimation, perlmutterglänzend, farbl. Blätter oder Tafeln aus A., ll. in Ä.); Derivate: a. Natriumsalz mit $4^1/_2\ H_2O$ (farbl. Blätter, ll. in W.), b. Kaliumsalz mit $1\,H_2O$, wasserhelle Nadeln, c. Bariumsalz mit $5\,H_2O$, farbl. Nadeln, ll. in h. W., wl. in k. W.; d. Calciumsalz mit $5\,H_2O$, farbl. Tafeln oder Prismen; e. Magnesiumsalz mit $7^1/_2H_2O$, farblose Tafeln; f. Säurechlorid, $CH_3.C_6H_2.NO_2.Br.COCl$ (F. 60°, farbl. Blättchen aus PAe.), g. Säureamid, $CH_3.C_6H_2.NO_2.Br.CONH_2$ (F. 191°, farbl. Nadeln, ll. in A.), h. Äthylester (F. 61°, farbl. Nadeln aus A.). Vff. stellten die (5)-Nitro-(2)-brom-p-toluylsäure auch aus dem (5)-Nitro-(2)-brom-p-toluidin (F. 121°, hellgelbe Nadeln aus Eg.) über das (5)-Nitro-(2)-brom-p-tolunitril (F. 132°, schwach gelbliche Nadeln aus A., Ä., Chlf., Benzol) dar. 2. m-Nitro-o-brom-p-toluylsäure, $(CH_3)^4C_6H_2.Br^2(NO_2)^3(CO_2H)^1$ (F. 214°, farbl. Nadeln aus A. oder h. W.); Derivate: a. Magnesiumsalz mit $3^1/_2H_2O$, farbl. Blättchen, ll. in Weingeist, leichter l. in W. als das Salz der isomeren 5-Nitroverb., b. Bariumsalz mit $4\,H_2O$, rhombische Tafeln; 3. a. o-Nitro-o-brom-p-toluylsäure, $(CH_3)^4C_6H_2Br^2(NO_2)^6(CO_2H)^1$ (F. 206°, farblose Nadeln aus sd. W. oder verd. A., ll. in A., Ä. etc.), erhalten aus dem (6)-Nitro-(2)-brom-p-toluidin (F. 64°) durch Diazotieren, Behandeln des Diazoproduktes mit Cyankupferlsg. u. Verseifen des Nitrils, $(CH_3)^4.C_6H_2(NO_2)^6Br^2(CN)^1$ (F. 130°, einzeln farbl., in Masse citronengelbe Nadeln aus A.), am besten zunächst mit verd. H_2SO_4 (1 : 1) u. dann des Amids mit 20—25%-iger Salzsäure. Kochen mit verd. Schwefelsäure (1 : 1) führt nämlich hierbei nur bis zum Säureamid, $(CH_3)^4.C_6H_2(NO_2)^6Br^2(CONH_2)^1$ (F. 171°, farbl. Nadeln aus sd. W.). — In glatter Weise läſst sich in die o-Brom-p-toluylsäure nur durch Erhitzen (4—5 Std., 90—95°) mit Brom u. Wasser im geschlossenen Gefäſs ein weiteres Bromatom einführen und erfolgt die Bromierung in Röhren auch bei niedrigerer Temperatur (bei 50° in über 4 Wochen, bei mittlerer Zimmertemp. in über 6 Wochen). Stets bildet sich hierbei nur o-a-m-Dibrom-p-toluylsäure, $(CH_3)^4C_6H_2.Br_2{}^{2.5}(CO_2H)^1$ (F. 199°, farbl. Nadeln aus A., h. W.). Derivate derselben: a. Natriumsalz mit $7\,H_2O$, farbl. Tafeln, ll. in W. u. A.; b. Säurechlorid, $CH_3.C_6H_2.Br.Br.COCl$ (F. 60°, farbl. Nadeln). — o-m-Dibrom-p-toluylsäure $(CH_3)^4\ C_6H_2Br_2{}^{2.3}(CO_2H)^1$ (F. 194°? farbl. Kryställchen aus verd. A.), erhalten aus der m-Nitro-o-brom-p-toluylsäure durch Einführung von Brom an die Stelle der Nitrogruppe. — Di-o-dibrom-p-toluylsäure, $(CH_3)^4C_6H_2Br_2{}^{2.6}(CO_2H)^1$ (F. 182°, farbl. Nadeln, ll. in A., Ä., Chlf., wl. in h. W.), erhalten aus Di-o-dibrom-p-toluidin (F. 73°) durch Überführung in das Nitril (F. 156°, farbl. Nadeln, ll. in A., Ä. etc.), Verseifen dieses

mit 50%-iger Schwefelsäure zunächst in das Säureamid, $(CH_3)^4.C_6H_2.Br_2^{2.6}(CONH_2)^1$ u. Zersetzen dieses mit konz. Salzsäure bei 240° im Rohr. (A. **265**. 364—78. 8/8. [3/4.] Freiburg i. B. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

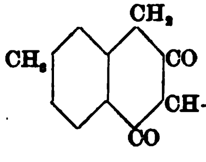
Ad. Claus und **R. Seibert**, 7. *Di-m-dibrom-p-toluylsäure.* Das aus dem entsprechenden Dibromtoluidin erhaltene (3-5)-Dibrom-p-tolunitril, $(CH_3)^4.C_6H_2.Br_2^{3.5}(CN)^1$ (F. 49°, farbl. Nadeln aus A., ll. in h. W., A., Ä., Chlf., fast unl. in k. W.), wird leicht zu der (3-5)-Dibrom-p-toluylsäure, $(CH_3)^4.C_6H_2.Br_2^{3.5}(CO_2H)^1$ (F. 235—236°, weifser Filz aus feinen Nadeln, ll. in A., Ä., wl. in h. W.) mittels Kali oder Natron (3—4-stünd. Kochen) verseift. Derivate derselben: a. Natriumsalz mit 1 H_2O, weifse Nadeln, ll. in W., A.; b. Kaliumsalz mit $1^1/_2 H_2O$, weifse Nadeln, l. in A., W.; c. Bariumsalz mit 4 H_2O, weifse Nädelchen, l. in A.; d. Säurechlorid, $CH_3.C_6H_2.Br_2.COCl$ (F. 80°, farbl. Nadeln aus Ä.); e. Amid (F. 117°, farbl. Nädelchen aus A.); f. Äthylester (F. 79—80°, glasglzd., farbl. Nadeln aus A.). (A. **265**. 378—80. 8/8. [3/4.] Freiburg i. B. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

L. Schulhöfer, *Über die Einwirkung von Zinnchlorür auf Nitrophenylindazolcarbonsäure.* Die durch Einw. von Kalilauge auf die alkoh. Lsg. des Hydrazons des Dinitrophenylessigesters erhaltene *Nitrophenylindazolcarbonsäure* (vergl. DITTRICH u. MEYER **91**. II. 622) wird von keinem Reduktionsmittel angegriffen aufser dem Zinnchlorür in alkohol. Lsg. und auch durch die Einw. dieses entsteht nicht die erwartete Amidosäure, sondern ein Prod. der Zus. $C_{14}H_{11}N_3O_4$, F. 235°, welches sich von dem Ausgangsmaterial durch ein Plus von 2 Atomen Wasserstoff unterscheidet und vermutlich die nebenstehende Formel besitzt. (A. **264**. 149—52. Heidelberg. Lab. von V. MEYER.) BODL.



A. Béhal u. **V. Auger**, *Einwirkung von Äthylmalonylchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Aluminium.* Vff. besprechen die Bedingungen zur Erhaltung von Diketonen u. einige Eigenschaften derselben. Das Malonylchlorid tritt immer in die p-Stellung oder, wenn diese nicht frei ist, in die o-Stellung. Die erhaltenen Ketone entsprechen dem Benzol, Toluol, den Xylolen, dem Äthylbenzol, Mesitylen und Cymol. (BPar. [3.] **6**. 129. [10/7.*].) SACHSSE.

A. Béhal u. **V. Auger**, *Die sogen. Säure mit roten Salzen* (vgl. **90**. I. 313. 421. 524). Die Unters. bezieht sich wesentlich auf die Verbb., welche mit Äthylmalonylchlorid u. m- u. p-Xylol erhalten werden. Man mufs dieselben als Tetrahydro-m-naphtochinone ansehen, z. B. hat das m-Xylolderivat die nebenstehende Formel. Die nach RAOULT bestimmte Molekulargröfse ergab 213. Die Diketonfunktion zeigte sich durch Bildung eines bei 235° schm. Dioxims. Die Verbb. sind wenig beständig u. verändern sich an feuchter Luft, wobei Propionsäure u. eine zweibasische Säure:



$$(5)\ CH_3.C_6H_3{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2—COOH\ (1)}{COOH\ (2)}}$$

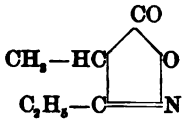
entsteht, welche in W. l. ist, bei 180° schm. u. ein leicht sublimierendes, bei 118° schm. Anhydrid giebt. Durch Oxydation mit Chromsäure entstehen dieselben Produkte. Hydrogenation mit Zinkpulver u. Chromsäure liefert ein bei 110—111° schm. Pinakon u. ein bei 96 bis 97° schm. Glykol. Durch Einw. von Barytwasser entstehen aus dem m-Methyltetrahydro-β-äthylnaphtochinon zwei Barytsalze, welche sich durch ihre Löslichkeit unterscheiden. Die entsprechenden Säuren schm., die eine bei 100°, die andere bei 84 bis 85°. Sie haben die Konstitution:

$$CH_3.C_6H_3{<}^{CH_2.COOH}_{CO.C_3H_7} \text{ u. } CH_3.C_6H_3{<}^{CH_2.CO.C_3H_7}_{COOH}.$$

Bei Oxydation geben beide die oben erwähnte zweibasische Säure. Bei den m-Naphtochinonen wird die Stellung des an den aromatischen Kern gebundenen Carbonyls durch die Thatsache bestimmt, dafs alle gleichzeitig erhaltenen Diketone in p-Stellung in bezug auf eine der Seitenketten sind, u. dafs man die Ausbeute an Diketon oder an Naphtochinon vermehren oder vermindern kann. Die Darst. dieser beiden Verbb. zeigt, dafs ihre Bild. nicht unabhängig voneinander ist. (BPar. [3.] **6.** 210—11. [24/7.*].) SACHSSE.

A. Béhal u. **V. Auger**, *β-Ketonsäuren der aromatischen Reihe.* Vf. zeigen an, dafs sie diese Säuren durch Einw. von Äthylmalonylchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe bei Ggw. von Chloraluminium dargestellt haben. Sie erhielten bei Abkühlung mit Eis u. beim Arbeiten in Schwefelkohlenstofflsg. mit Mesitylen die *Äthylmesitoylessigsäure*, $(CH_3)_3.C_6H_2.CO.CH(C_2H_5).COOH$. Dieselbe schm., rasch erhitzt, bei 107—108°. Sie verliert bei 102° CO_2 u. verwandelt sich in ein flüchtiges Diketon. (BPar. [3.] **6.** 211. [5/9.*].) SACHSSE.

Hanriot, *Bromoxazolon.* Vf. erhielt durch Einw. von Brom bei Ggw. von W. auf das Amidomethyläthylisoxazol das entsprechende *Bromoxazolon.* Durch Reduktionsmittel wird Brom entfernt u. man erhält das *Methyläthylisoxazolon* (s. nebenst. Formel), welches bei 195° sd. u. eine grofse Beständigkeit besitzt, so dafs es weder von Phosphorchlorid, noch von sd. Kali angegriffen wird. Dagegen reagiert Bromoxazolon in der Kälte mit Kali, wobei sich Bromkalium u. das Salz einer einbasischen Säure, $C_6H_9NO_3$, bildet, welche leicht CO_2 verliert u. krystallisierte Körper dabei giebt.



Bei der Einw. von Br auf Amidoisoxazol bildet sich gleichzeitig ein von zwei Molekülen abstammendes Bromid, $C_{12}H_{18}N_3BrO_2$, das bei 92° schm. Chlor giebt das *Chlorisoxazolon*, $C_6H_8NO_2Cl$, das unter 30 mm Druck bei 123° sd. (BPar. [3.] **6.** 209. [24/7.*].) SACHSSE.

E. Nölting u. **E. Grandmougin**, *Stickstoffwasserstoffsäure.* Nach den Unterss. von CURTIUS kann das Diazobenzolimid, $C_6H_5N{<}^{N}_{N}$, als Phenylester der Stickstoffwasserstoffsäure angesehen werden. In Anbetracht der grofsen Beständigkeit der Ester der aromatischen Radikale war es unwahrscheinlich, dafs man aus dem Diazobenzolimid durch Verseifung die Stickstoffwasserstoffsäure würde erhalten können. Ähnlich wie nun die Ggw. von Nitrogruppen in dem Molekül des Chlorbenzols die Beweglichkeit der Cl-Atome erhöht, so war es nicht unwahrscheinlich, dafs die nitrierten Diazobenzolimide unter dem Einflusse von Alkalien sich in nitrierte Phenole u. Stickstoffwasserstoffsäure spalten könnten. Ein Versuch mit Dinitrodiazobenzolimid hat diese Erwartung bestätigt. Dasselbe spaltet sich durch alkoh. Kali in folgender Weise:

$$C_6H_3(NO_2)_2N{<}^{N}_{N} + 2KOH = C_6H_3(NO_2)_2OK + KN{<}^{N}_{N} + H_2O.$$

Macht man sauer u. destilliert dann, so geht eine wss. Lsg. von Stickstoffwasserstoffsäure über, welche die von CURTIUS beschriebenen Rkk. zeigt. (BPar. [3.] **6.** 214—15. 5/9.) SACHSSE.

Emil A. Werner, *Notiz über die Darstellung von aromatischen disubstituierten Thiocarbamiden aus primären Aminen u. Schwefelkohlenstoff.* Während CS_2 leicht mit aliphatischen Aminen zu Thiocarbamiden nach der Gleichung:

$$CS_2 + 2NH_2X = CS<{}^{NHX}_{SNH_3X}$$

zusammentritt, ist die Einw. auf aromatische Amine eine sehr langsame. Um in kurzer Zeit eine gute Ausbeute zu erhalten, läfst der Vf. ein Gemisch aus dem Amin und CS_2 u. der dreifachen Menge A. über Nacht stehen, erwärmt dann am Rückflufskühler auf dem Wasserbade, bis sich kein H_2S mehr entwickelt, läfst abkühlen, entfernt das entstandene Thiocarbamid, wägt es, fügt die diesem entsprechende Menge CS_2 zum Reaktionsgemisch, erwärmt wieder u. s. f. Es gelang so, aus o-Toluidin. p-Toluidin, m-Toluidin u. m-Xylidin, resp. 90,26, 93,7, 94,90 u. 97,32% der theoretischen Ausbeute zu erhalten. (ChN. **64**. 119—20. Dublin. Univ.-Lab.) BODL.

P. Galewsky, *Zur Kenntnis des Diphenylenoxyds*. Vom *Diphenylenoxyd* wurden durch Dest. von Phenol mit PbO nach vorgängiger mehrstündiger Erwärmung des Gemisches 15% des angewandten Phenols erhalten. F. wurde zu 86—87°, K. zu 282,5—283° bestimmt. Durch Behandlung der Lsg. in CS_2 mit Acetylchlorid und $AlCl_3$ wurde das *Acetyldiphenylenoxyd*, $\frac{CH_3.CO.C_6H_3}{C_6H_4}>O$, F. 80—81°, erhalten. Dasselbe giebt mit Hydroxylamin ein bei 145—146° schm. *Oxim*, mit Phenylhydrazin ein *Hydrazon* vom F. 132—133°. Die Ggw. der Gruppe C_6H_4—O—C_6H_4 neben der CO-Gruppe ist also nicht, wie man aus dem negativen Verhalten des Xanthons gegen Hydroxylamin u. Phenylhydrazin schliefsen könnte, ein Hinderungsgrund gegen die Einw. dieser Körper. — Ein Mononitroderivat des Diphenylenoxyds wurde nicht erhalten; das *Diamidodiphenylenoxyd* hat F. 188°, dessen Acetylderivat schm. noch nicht bei 320°. — Durch Hydrazin wurde weder Xanthon noch Diphenylenoxyd angegriffen. (A. **264**. 187—93. Heidelberg. Lab. von V. MEYER.) BODLÄNDER.

A. Schäfer, *Über Oxime unsymmetrischer Ketone*. Durch Zusammenbringen der folgenden Ketone: Brenztraubensäure, Lävulinsäure, Acetophenon u. Methyldesoxybenzoin mit einer konz. wss. Lsg. von salzsaurem Hydroxylamin bei Wasserbad- u. bei gewöhnlicher Temperatur, mit überschüssigem Alkali oder ohne dasselbe, wurde immer nur je ein Oxim, niemals ein Isomeres erhalten. Zwei isomere Oxime konnten vom *p-Brombenzophenon* u. vom *Benzoylanisol* gewonnen werden. Das *p-Brombenzophenon*, $BrC_6H_4.CO.C_6H_5$, F. 81,5—82°, bildet ein bei 165—166° u. ein bei 110—111° schm. Oxim; das erstere wird durch konz. HCl in salzs. Hydroxylamin u. Keton gespalten, giebt mit BECKMANN'scher Mischung das bei 210° schm. p-Brombenzoësäureanilid, mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat vom F. 160,5°, und mit Benzylchlorid den Benzyläther, F. 89—90°, der, mit HJ erhitzt, Benzyljodid abspaltet. Das niedriger schm. Oxim ist in allen Lösungsmitteln leichter l., als das hoch schm., sein Acetylderivat hat F. 121°, sein Benzyläther F. 99—100°.

Aus *Benzoylanisol*, $CH_3O.C_6H_4.CO.C_6H_5$, wurde ein Oxim vom F. 138—140° erhalten, das mit BECKMANN'scher Mischung das Anilid der Anissäure, mit Essigsäureanhydrid das bei 133—135° schm. Acetylderivat, mit Benzylchlorid den Benzyläther, F. 59—60,5° giebt. Das isomere Oxim hat F. 115—116°, sein Acetylderivat F. 52 bis 53°, sein Benzyläther F. 73—74°. (Über die Trennung u. die Acidität der isomeren Oxime vergl. V. MEYER **91**. II. 616.) (A. **264**. 152—60. Heidelberg. Lab. von V. MEYER.) BODLÄNDER.

Eduard Hoffmann, *Über Oxime halogenierter Benzophenone*. Um zu prüfen, ob die symmetrischen halogenierten Benzophenone nur ein oder je zwei raumisomere Oxime bilden, wurden mehrere derselben dargestellt u. untersucht. Das *m-Dibrombenzophenon*, welches bei Bromierung von Benzophenon entsteht, giebt nur ein Oxim; um festzustellen, ob es symmetrisch aufgebaut sei, wurde es der BECKMANN'schen Umlagerung unterzogen, u. es wurde *m-Brombenzoyl-m-bromanilin*, F. 146°, erhalten,

welches, mit alkoh. Kali erhitzt, m-Brombenzoësäure, F. 157°, u. m-Bromanilid lieferte, dessen Acetylderivat F. 87° hat. Das m-Dibrombenzophenon ist also symmetrisch.

Symmetrisches p-Dibrombenzophenon wurde in guter Ausbeute durch Behandlung von *p-Brombenzoylchlorid*, F. 43°, K_{22}. 134°, mit Brombenzol in Ggw. von $AlCl_3$ erhalten; es bildet harte, weiſse, in k. A. wl., in h. A. ll. Blättchen vom F. 172—173°. Es wurde nur ein Oxim von nicht ganz konstantem F. 149—150° daraus erhalten. *p-Dijodbenzophenon* bildete sich bei Einw. von Jodbenzol u. $AlCl_3$ auf p-Jodbenzoylchlorid; es hat F. 233—234° u. giebt nur ein Oxim vom F. 171—173°. Neben dem p-Dijodbenzophenon entsteht auch *p-Monojodbenzophenon*, F. 102—103°, welches auch durch Einw. von $AlCl_3$ auf eine Lsg. von *Jodbenzoylchlorid*, F. 77 bis 78°, in Bzl. gewonnen wurde. Dasselbe bildet zwei Oxime, ein in A. schwerer l. vom F. 178°, u. ein darin leichter l. vom F. 132—134°; das letztere geht bei zwölfstündigem Erhitzen auf 145° in das erstere über. (A. **264**. 160—69. Heidelberg. Lab. von V. Meyer.) Bodländer.

Werner Kottenhahn, *Über das Metabrombenzophenon und seine Oxime.* Das *m-Brombenzophenon*, $C_6H_5.CO.C_6H_4Br$, F. 77°, wurde in guter Ausbeute durch Einwirkung von $AlCl_3$ auf Bzl. u. m-Brombenzoylchlorid, K. 239°, erhalten. Mit salzsaurem Hydroxylamin in alk.-alkoh. Lsg. giebt es ein Gemenge zweier Oxime, die dadurch getrennt werden können, daſs das *α-Oxim*, F. 168°, beim Verdünnen der alk. Lsg., das *β-Oxim*, F. 134°, erst beim Ansäuren ausfällt. Durch zweitägiges Erhitzen auf 150° wird das *β*-Oxim in das *α*-Oxim umgelagert. Der *Acetylester* des letzteren hat F. 89,5° u. giebt bei der Verseifung wieder das *α*-Oxim; ebenso wird bei der Verseifung des Acetylderivates des *β*-Oxims, F. 78—79°, das *β*-Oxim regeneriert. Die Benzylester des *α*- u. *β*-Oxims haben resp. F. 73° u. 77°. Bei der Beckmann'schen Umlagerung entsteht aus dem *α*-Oxim *m-Brombenzoylanilid*, F. 137°, u. daraus Anilin u. m-Brombenzoësäure, aus dem *β*-Oxim *Benzoyl-m-bromanilid*, F. 120°, u. daraus m-Bromanilin, Benzoësäure, m-Brombenzoësäure u. Anilin. (A. **264**. 170—74. Heidelberg, Lab. von V. Meyer.) Bodländer.

M. Dittrich, *Über das symmetrische p-Dichlorbenzophenon und sein Oxim.* Aus Chlorbenzol u. Chlorbenzoylchlorid wurde unter Einw. von in CS_2 suspendiertem $AlCl_3$ das bei 144—145° schm. *p-Dichlorbenzophenon*, $C_6H_4Cl.CO.C_6H_4Cl$, erhalten, welches in dünnen, weichen Blättchen aus A. krystallisiert. Dessen Oxim gab bei der Umlagerung nach Beckmann *p-Chlorbenzoyl-p-chloranilid*, F. 207—208°, u. dieses bei der Verseifung p-Chlorbenzoësäure, F. 235°, u. p-Chloranilin, F. 69—70°. Das p-Dichlorbenzophenon ist also symmetrisch aufgebaut. Durch Erwärmen desselben mit überschüssigem Hydroxylamin u. wenig A. wurde das *p-Dichlorbenzophenonoxim* sogleich vom konstanten F. 132—134° als eine auch unter dem Mikroskop sich einheitlich erweisende Krystallmasse erhalten. (A. **264**. 174—78. Heidelberg. Lab. von V. Meyer.) Bodländer.

R. Lespieau, *Picen.* Bei der Einw. von Äthylenbromid auf Naphtalin in Ggw. von Aluminiumchlorid hat Roux einen über 450° sd. u. bei 300° schm. Kohlenwasserstoff erhalten, welchen er für $C_{10}H_6(C_{10}H_7)_2$ hielt. Bei der Wiederaufnahme der Unters. erkannte Vf., daſs es schwer war, die Substanz von begleitendem Dinaphtyl u. Hydryren des Naphtalins zu reinigen. Nach einigen Destillationen und Krystallisationen stieg indessen der F. konstant auf 337°, den F. des Picens. Auch die Zus. u. die Eigenschaften eines aus der Substanz dargestellten Bromids stehen mit dieser Auffassung in Übereinstimmung. Der Kohlenwasserstoff entsteht übrigens bei der angedeuteten Rk. nur in geringer Menge, u. die Formel des Picens ist nicht genügend festgestellt. Wenn man mit Burg $C_{22}H_{14}$ annimmt, so führt seine Ent-

stehung aus Naphtalin zu der Formel $C_{10}H_8<{CH \atop CH}>C_{10}H_8$. Indessen gelang es nicht, den Kohlenwasserstoff bei Ersetzung des Äthylenbromids durch Acetylenbromid darzustellen. (BPar. [3.] **6.** 238. 5/9.) SACHSSE.

Patente.

Mercklin & Lösekann, Hannover. *Darstellung von Chlormethylalkohol und Oxychlormethyläther.* Bei der Einwirkung von Halogenwasserstoff, besonders Chlorwasserstoff, auf Formaldehydlsgg., sei es bei gewöhnlicher Temperatur u. gewöhnlichem Drucke, sei es bei erhöhter Temperatur u. erhöhtem Drucke, werden Verbb. des Formaldehyds mit dem Halogenwasserstoffe erhalten, welche sich entweder über der Fl. oder unter derselben abscheiden. Aus Chlorwasserstoff u. Formaldehyd erhält man auf diese Weise eine leicht bewegliche Fl., welche aus zwei verschiedenen, durch gebrochene Destillation trennbaren Verbb. besteht, dem Chlormethylalkohol, $CH_2<{OH \atop Cl}$, u. dem Oxychlormethyläther, $O<{CH_2Cl \atop CH_2OH}$, u. zwar enthält die bei der Darst. untersinkende, spezifisch schwerere Fl. mehr Chlormethylalkohol, als die oben schwimmende. Der K. des reinen Chlormethylalkohols liegt bei 160—170° C. Die reinen, wasserfreien Substanzen destillieren unzersetzt; der wasserhaltige Chlormethylalkohol scheidet bei der Dest. etwas Trioxymethylen ab. Zur technischen Trennung destilliert man im Chlorwasserstoffstrome. Auf Körper, welche Hydroxylgruppen oder Ammoniakreste enthalten, u. besonders auf metallorganische Verbb. reagieren die erwähnten Präparate leicht u. glatt, u. es beruht darauf ihre Verwendung in der chemischen Technik, besonders in der Farbenindustrie. (Pbl. **12.** 606. DRP. 57621. 15/7. 90.)

Farbwerk Griesheim a. Main Wm. Noetzel & Co., Griesheim a. M. *Darstellung von symmetrischem Diamidodiphenylthioharnstoff.* Durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf p-Phenylendiamin in alkoh. Lsg. in der Wärme entsteht der symmetrische Diamidodiphenylthioharnstoff von der Zus. $CS<{NHC_6H_4NH_2 \atop NHC_6H_4NH_2}$; daneben bildet sich in geringer Menge Phenylenthioharnstoff, $CS<{NH \atop NH}>C_6H_4$.

Die Rk. kann in jedem indifferenten Lösungsmittel ausgeführt werden u. vollzieht sich auch ohne Anwendung von Wärme nach längerem Stehen des Reaktionsgemisches bei gewöhnlicher Temperatur.

Der Diamidodiphenylthioharnstoff löst sich nur wenig in A. u. ist unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln. Aus viel heifsem W. krystallisieren farblose Nadeln vom Schmelzp. 195°. In Essigsäure, Salzsäure u. Salpetersäure ist die Verb. ll.; mit Pikrinsäure u. mit Schwefelsäure entstehen unlösliche, krystallinische Niederschläge.

Der Diamidodiphenylthioharnstoff dient zur Herstellung von Tetrazofarbstoffen, welche Baumwolle ohne Beize färben. (Pbl. **12.** 713. DRP. 58204. 27/11. 90.)

R. Hirsch, Berlin. *Darstellung von Phenyläther und Oxydiphenyl, sowie deren Homologen.* Werden die wss. Lsgg. von salzsaurem Diazobenzol, o- u. p-Diazotoluol oder Diazo-α-naphtalin mit Phenol durchgeschüttelt, so lösen sich die Diazoverbb. in demselben auf. Die erhaltenen Lsgg. sind bei niedriger Temperatur ziemlich beständig, bei höherer zers. sie sich unter Stickstoffentwickelung. Man erhält als Reaktionsprod. ein Gemenge mehrerer Körper; beispielsweise beim Diazobenzol die isomeren Verbb.: Phenyläther, $C_6H_5.O.C_6H_5$, u. p-Oxydiphenyl, $C_6H_5.C_6H_4.OH$; in geringer Menge entsteht auch der Äther des letzteren: $C_6H_5.C_6H_4.OC_6H_5$. Dieselben lassen sich durch fraktionierte Dest., besser durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Natronlauge voneinander trennen. Die Homologen des Anilins verhalten sich durchaus ähnlich. Dargestellt wurden: Phenyläther, Phenyl-o- u. p-tolyläther, Phenyl-α-naphtyläther u. die entsprechenden Oxyphenylverbb. des Phenyls, Tolyls u. Naphtyls. (Pbl. **12.** 664. DRP. 58001. 10/6. 90.)

Schlufs der Redaktion: den 22. Sept. 1891.

Chemisches Central-Blatt.

1891 Band II. No. 16. 14. Oktober.

Physiologische Chemie.

W. Palladin, *Ergrünen und Wachstum der etiolierten Blätter.* Es ist lange bekannt, dafs etiolierte Pflanzen im Sonnenlichte rasch ergrünen. Um die Bedingungen der Chlorophyllbildung kennen zu lernen, benutzte Vf. nicht die ganzen Pflanzen, sondern nur Blätter ohne Blattstiel. Die Unters. wurde an Weizen u. Bohnen (Vicia Faba) gemacht. Samen wurden in Flufssand gesäet. Etiolierte Blätter legte Vf. auf destilliertes W. oder auf Lsgg. verschiedener Substanzen u. stellte sie in das zerstreute Sonnenlicht. Aus den Verss. werden folgende Schlüsse gezogen: 1. Ohne Zucker ist kein Chlorophyll in den Pflanzen. 2. Das erste Chlorophyll in Blättern oder keimenden Pflanzen bildet sich auf Kosten des aus dem Samen mit dem Transpirationsstrome zugeführten Zuckers. 3. Mangel an Kalk ist eine der Ursachen, dafs etiolierte Blätter von Vicia Faba unentwickelt bleiben. (Bot. **9.** 229—32. 26/8. Charkow. Univ.) Sachsse.

C. Wehmer, *Zersetzung der Oxalsäure durch Licht- und Stoffwechselwirkung.* Die lange bekannte allmähliche Zers. verd. Oxalsäurelsgg. am Lichte hat man auf Pilzwirkung zurückgeführt, weil gleichzeitig Pilzflocken erscheinen. Erwiesen ist diese Anschauung indes nicht, und Vf. hat daher geprüft, in welcher Beziehung nicht allein das Licht, sondern auch gewisse anorganische Salze, tote und lebende Pilzdecken bei O-Zutritt zu dem beobachteten Säureverschwinden stehen. Es zeigte sich hierbei, dafs allerdings das Licht allein im stande ist, Oxalsäure zum Verschwinden zu bringen, denn in sterilisierten, mit titrierter Oxalsäure gefüllten Kolben zeigte diese nach $7^1/_2$ monatlicher Aufbewahrung am Lichte sehr beträchtliche Abnahme, während in anderen, im dunklen aufbewahrten Kolben eine Abnahme nicht eingetreten war. Auch tote organische Massen oder Verbb. von der Art, wie sie innerhalb derselben vorkommen, bewirken im Dunklen keine Zers. der Säurelsg. Bei Kulturversuchen dürften demnach kaum irgend welche der in betracht kommenden Stoffe eine Säurezerstörung veranlassen, und somit bleibt als Ursache für dieselbe bei Ausschlufs der Lichtwirkung nur der Organismus selbst, welcher in irgend einer Weise Bedingungen für die Zers. schafft.

Die Wirkung lebender Zellen ist indes keine unbedingte und namentlich von der prozentischen Menge der Säure abhängig. Sobald die Konzentration kaum $1^0/_0$ erreicht, erlischt die Zerstörungsfähigkeit des Organismus, offenbar infolge der Schädigung desselben. Ein wesentlich anderes Resultat erhält man aber bei Herabsetzung der Säurekonzentration unter $1^0/_0$, nunmehr vermögen die Hyphen eine allmähliche Zersetzung zu veranlassen, wobei zu beachten ist, dafs nicht nur die zugesetzte Oxalsäure, sondern auch die neu auftretende freie Oxalsäure zersetzt wird (vergl. **91.** II. 474).

Oxalsaure Salze haben nicht die gleiche Zersetzlichkeit wie die freie Säure, und diesem Charakter entsprechen auch die Resultate der Verss. über etwaige Wirkung des Lichtes auf $3^0/_0$ ige Kaliumoxalatlsgg., indem hier die Abnahme der Säure bei

Ggw. von Nährsalzen nach 8-monatlicher Versuchsdauer die Fehlergrenze nicht wesentlich überschritt. Dementsprechend wurde auch beobachtet, dafs lebende Pilzdecken auf solchen Lsgg. nur unter besonderen Umständen den beabsichtigten Erfolg haben. Wählt man die Mineralsalze derart, dafs durch den N-Konsum Gelegenheit zum Disponibelwerden einer Mineralsäure geschaffen wird, so vermag diese nunmehr eine Sättigung des mit der Oxalsäure verbundenen Alkalis zu bewirken, und man beobachtet eine nicht unbeträchtliche Abnahme derselben. (Bot. **9**. 218 bis 229. 26/8.) SACHSSE.

W. Fick, *Einige bei der Einwirkung isolierter Leberzellen auf Hämoglobin oder Eiweifs entstehende harnstoffähnliche Körper.* Vf. brachte stark ausgewaschene isolierte Leberzellen mit einer Lsg. von Hämoglobin zusammen und untersuchte nach eingetretener Entfärbung der Blutfarblösung, die über den Zellen stehende Fl. nach dem Vorgange von SCHRÖDER's auf Harnstoff. Die Resultate waren folgende: Die LIEBIG'sche Titriermethode giebt bei allen Präparaten ein positives Resultat, obgleich die Zwischenflüssigkeit der Zellen vor dem Aufstellen der Präparate keine Spur eines Nd. mit Mercurinitrat gab. Der durch Mercurinitrat fällbare Körper tritt in gröfserer Menge in den Präparaten auf, die Hämoglobin oder Eiweifs enthielten. Vf. versuchte weiter, nach der SCHRÖDER'schen Methode diesen für Harnstoff gehaltenen Körper rein darzustellen, und erhielt dabei nadelförmige, gefiederte Krystalle in einer dicken, gelblichen, hygroskopischen Schmiere, welche er auf einige für Harnstoff charakteristische Rkk. prüfte. Die dabei gemachten Beobachtungen sprechen teilweise dagegen, dafs der betreffende Körper Harnstoff sei. Vf. kommt zu dem Schlufs, dafs es sich um ein Prod. der regressiven Stoffmetamorphose handelt, weil man nach Zufuhr von Eiweifs, besonders aber von Hämoglobin eine beträchtliche Vermehrung des betreffenden Körpers konstatieren kann. Dafs die Zers. des Eiweifses bei den Verss. mit isolierten Leberzellen nicht bis zur Harnstoffbildung fortschreitet, läfst sich wohl dem Umstande zuschreiben, dafs man die Zellen nicht soweit in die den natürlichen Verhältnissen ähnlichen Bedingungen versetzen kann. (Inaug.-Diss. Dorpat 1891; CPh. **5**. 308—9. 29/8.) SACHSSE.

E. Wertheimer, *Ausscheidung der in das Blut eintretenden Galle durch die Leber.* Vf. führt Verss. an, welche neuerdings beweisen, dafs die Leberzellen die Eigenschaft haben, sich der in dem Blute zirkulierenden Gallenfarbstoffe zu bemächtigen, um sie dann auszuscheiden. (Cr. **113**. 331—33. [24/8.*].) SACHSSE.

R. H. Chittenden und **J. A. Hartwell**, *Bildung von Proteosen und Peptonen bei der Magenverdauung.* Bei der Verdauung der Eiweifskörper durch Pepsinsalzsäure entstehen drei Klassen von Verdauungsprodd.: Acidalbumin, Albumosen oder Proteosen und Peptone. Nach der Entdeckung der Albumosen durch KÜHNE und CHITTENDEN hat der letztere gefunden, dafs in der Magenverdauungsflüssigkeit irgend eines Eiweifskörpers nur wenig Peptone gebildet werden, und dafs eine vollständige Peptonisation, wenn sie überhaupt eintritt, nur bei sehr verlängerten Verdauung mit Peptinsalzsäure denkbar ist, dafs ferner die Albumosen oder Proteosen als das erste Prod. der Pepsinverdauung und die Peptone als das Endprod. derselben zu betrachten sind, und dafs die Peptone schrittweise aus den Albumosen oder Proteosen entstehen. Früher wurde das Gemisch von Proteosen und Peptonen immer als Pepton bezeichnet. Die Vff. haben bei ihren Verss. das Mengenverhältnis zwischen Albumosen u. Peptonen bestimmt, besonders mit Rücksicht auf die Behauptung einiger Beobachter, dafs die Peptone unmittelbar aus den Acidalbuminen hervorgehen, und die Propeptone oder Albumosen nicht notwendig die Vorläufer der Peptone sind. BOAS hat namentlich behauptet, dafs das Acidalbumin und die Propeptone bei der Pepsinverdauung als blofse Nebenprodd. durch die Säurewirkung entstehen, und dafs bei Anwendung eines kräftigen Magensaftes blofs Peptone als Endprodd. gefunden werden. Demgegenüber

mufs der Begriff „Peptone" festgestellt werden. Alle Physiologen betrachten die Peptone als Endprod. der Magenverdauung, aber die einen betrachten alles nicht durch Neutralisation Fällbare als Pepton oder andere alles, was nicht durch Neutralisation und nach Zufügung von Essigsäure durch gesättigte Kochsalzlsg. ausfällt. Bei dieser letzteren Methode wird die Ggw. von Deuteroalbumose nicht nachgewiesen, und es wird die Proto- und Heteroalbumose nur unvollständig gefällt, aufser es ist die Fl. mit Salz gesättigt; ein negativer Erfolg bei Anwendung von Essigsäure und gesättigter Kochsalzlsg. ist kein Beweis für die Abwesenheit von Peptonen. Endlich behaupten noch andere Physiologen, dafs durch Sättigung mit Ammonsulfat Peptone gefällt werden, u. daher dieser Methode keine charakteristische Rk. zu Grunde liege. Auf diese Behauptung giebt es zwei Antworten. Erstens giebt bei unvollständiger Fällung mit Ammonsulfat bei einer kräftigen Magenverdauungsfl. das Filtrat eine starke Biuretrk.; zweitens wird der Ammonsulfat-Nd., wenn er durch Dialyse von Ammonsulfat befreit und in frischem Magensafte wieder gelöst worden ist, nur teilweise durch eine neue Sättigung mit Ammonsulfat gefällt, es ist also die Substanz weiter verändert worden, so wie es der Ansicht der Vff. entspricht. Wenn daher die Peptone als Endprodd. der Verdauung angesehen werden, so mufs man zugeben, dafs der Ammonsulfat-Nd. eine Substanz enthält, welche ein Zwischenprod., u. einer weiteren Umwandelung in die eigentlichen Peptone fähig ist.

Die Verss., welche Vff. beschreiben, welche wir aber hier übergehen müssen, sind von ihnen so eingerichtet worden, dafs durch dieselben ihre Theorie zuverlässig geprüft werden kann. Aus denselben folgt, dafs die Albumosen oder Proteosen in der That das Erstlingsprod. der Magenverdauung sind, sie sind das normale Prod. der verdauenden Wirkung des Pepsins und der Salzsäure, nicht, wie Boas behauptet, der Säure allein. Die Proteosen sind die Vorgänger der Peptone, die Umwandelung in diese geht langsam und allmählich vor sich. Bis jetzt konnten die Vff. keine Pepsinverdauung durchführen, ohne eine bedeutende Menge von Proteosen in der Fl. zu finden. Der Grund, dafs Boas keine Propeptone bei der künstlichen Verdauung fand, ist, dafs die von ihm angewandte Methode nicht die Ggw. von Deuteroalbumose anzeigt. Es ist nicht bewiesen, dafs Peptone unmittelbar aus Acidalbumin entstehen, vielmehr zeigen die Resultate der Vff., dafs die Peptone aus den Albumosen entstehen. Die ersten Proteosen, die Proto- und Heteroalbumose werden nur langsam in Peptone umgewandelt, da sie durch die Zwischenstufe der Deuteroalbumose hindurch müssen. Die den Peptonen am nächsten stehende Deuteroalbumose wird dagegen rasch und vollkommen in Pepton umgewandelt. (The journ. of physiol. **12.** II.; CPh. **5.** 310 bis 315. 29/8.) Sachsse.

O. Hertwig, *Über die physiologische Grundlage der Tuberkulinwirkung.* Vf. geht von der durch Stahl u. Pfeffer studierten Erscheinung der Chemotaxis aus, nach welcher Schwärmsporen, Bakterien u. andere bewegliche kleinste Organismen von Lsgg. bestimmter chem. Stoffe angezogen u. abgestofsen werden. Diese Wirk. hatte sich als von der Konzentration insofern abhängig erwiesen, dafs ein u. dieselbe Substanz, die in verd. Lsg. anziehend (positiv chemotaktisch) wirkt, in konzentrierterer Lsg. dieselben Organismen abstöfst (negativ chemotaktisch). Ferner wird zur Erklärung der Tuberkulinwirkung die Metschnikoff'sche Phagocytose (**88.** 1120) hinzugezogen, nach welcher die Heilung von bacillären Infektionskrankheiten so erfolgt, dafs die weifsen Blutkörperchen im Kampfe mit den Bakterien als Sieger hervorgehen u. die letzteren verzehren. Die Stoffwechselprodd. der Tuberkelbacillen wirken chemotaktisch auf die weifsen Blutkörperchen, die Phagocyten, u. zwar wenn sie das Tuberkulin in gröfseren Mengen, so z. B. in den Tuberkelablagerungen, absondern, negativ chemotaktisch. Die negative Chemotaxis kehrt sich in eine positive um, wenn dem Blute u. den Körpersäften kleine Mengen von Tuberkulin zugeführt werden, so dafs relativ die Konzentration des Stoffwechselproduktes der Bacillen ge-

ringer wird. Die Verss. PFEFFER's hatten eine solche Umwandlung negativer Chemotaxis in positive dadurch direkt ergeben, daſs man dem W., in dem die Mikroorganismen schwammen, sehr geringe Mengen der wirksamen Substanz zusetzte, Durch die positive Chemotaxis werden die weiſsen Blutkörperchen zu den Sitzen der Tuberkelerkrankung, den Knötchen etc., herangezogen u. überwinden die Tuberkelbacillen durch Phagocytose. (Jena 1891. GUSTAV FISEHER; NRd. 6. 450. 29/8.)

PROSKAUER.

P. Horton-Smith, *Zusammensetzung und Wirkung der peptonisierten Milch.* Bei einem alten Manne, welcher an Bluterbrechen infolge von Lebercirrhose litt, wurde, als ihm, um dem Magen alle Arbeit zu ersparen, peptonisierte Milch verabreicht wurde, eine auſserordentlich starke Harnsäureausscheidung beobachtet, welche sofort aufhörte, als wieder unveränderte Milch anstatt der peptonisierten verabreicht wurde. Der Vf. hat nun durch Verss. am gesunden Menschen die Frage zu entscheiden gesucht, ob durch die peptonisierte Milch bei Gesunden die Menge der ausgeschiedenen Harnsäure verändert wird. Nachdem derselbe im ersten Teile der Abhandlung über Verss. berichtet, welche die Ausmittelung der Beschaffenheit u. Menge der in den peptonisierten Nahrungsmitteln enthaltenen Proteïde zur Aufgabe hatten, werden im zweiten Teile die Verss. zur Lösung der eingangs gestellten Frage angeführt. Dieselben zeigen, daſs durch groſse Mengen in den Körper eingeführter Albumosen u. Peptone der Stoffwechsel des Körpers in bezug auf die N-haltigen Substanzen nicht geändert wird. So ist z. B. das Verhältnis der N-Menge im Harnstoff zu der des Gesamt-N fast dasselbe bei der Ernährung mit peptonisierter Milch, wie bei normaler Ernährung. Die Menge des Harnstoffes ist bei der Ernährung mit peptonisierter Milch etwas höher. Die Menge der ausgeschiedenen Harnsäure ist die gleiche bei Ernährung mit Peptonmilch u. mit frischer Milch, während der gewöhnlichen Ernährung ist dieselbe etwas gröſser. Es bleibt somit unaufgeklärt, warum bei der oben erwähnten klinischen Beobachtung die Harnsäureausscheidung so bedeutend war. Die peptonisierten Nahrungsmittel waren nicht die Ursache. (The journ. of physiol. 12. 42; CPh. 5. 315—20. 29/8.)   SACHSSE.

T. Araki, *Die Bildung von Milchsäure und Glykose im Organismus bei Sauerstoffmangel.* Bei Fortsetzung seiner Verss. (vergl. 91. I. 758) hat Vf. nunmehr die Wirkung von Morphium, Amylnitrit u. Cocaïn untersucht. Die von manchen Forschern bei Vergiftung mit diesen Stoffen beobachtete Zuckerausscheidung ist wahrscheinlich auf Sauerstoffmangel zu beziehen. Wenn diese Annahme richtig ist, so muſste auch die konstantere Wirkung des Sauerstoffmangels, die Ausscheidung von Milchsäure eine Folge der Vergiftung sein. Als Versuchstiere dienten Frösche, Kaninchen u. Hunde. Die Unters. nach Morphineingabe ergab unzweifelhaft, daſs das Auftreten von Zucker u. Milchsäure im Harn bei derselben durch dieselbe Ursache bedingt wird, wie bei Curare diabetes u. Kohlenoxyd, d. h. durch O-Mangel, welcher sich bei der ungenügenden Ventilation der Lunge einstellen muſs. Das Atmen ist zwar im Anfange der Vergiftung frequent, aber diese Frequenz geht später in sehr langsame Atmung über, u. wenn dann auch die Inspirationen tief erscheinen, sind sie doch offenbar ungenügend, die normale Ventilation des Blutes zu unterhalten. Zu den Verss. mit Amylnitrit wurden nur Kaninchen u. Hunde verwendet, da die Frösche bei dieser Vergiftung, selbst wenn die Dose sehr gering war, schnell zu Grunde gingen. Die mit Amylnitrit vergifteten Kaninchen schieden im Harn Milchsäure in so enormen Quantitäten aus, wie bei keiner bis jetzt beobachteten anderweiten Vergiftung. Um so auffallender ist daneben der Mangel an Eiweiſs im Harn, während die Glykosurie dieselben Beziehungen zum Ernährungszustande zeigte, die schon in allen bisher geschilderten Verss. über O-Mangel beobachtet ist. Die am Hunde erhaltenen Resultate waren etwas getrübt durch das konstant auftretende Erbrechen, u. die Ausscheidung von Milchsäure im Harn zeigte durchaus nicht die

auffallende Höhe, die bei den Kaninchen beobachtet war. Die Glykosurie in ihrer Abhängigkeit vom Ernährungsstande ist auch hier vorhanden u. der Mangel an Eiweiſs im Harn, mit Ausnahme eines Versuches, in Übereinstimmung mit den Beobachtungen an Kaninchen. Bei einer Vergleichung der im Harn der Versuchstiere gefundenen Milchsäurequantitäten bei der Einw. von Morphin, Amylnitrit u. Cocaïn läſst sich nicht verkennen, daſs das Amylnitrit die anderen beiden Narcotica in der Stärke der Milchsäureausscheidung weit übertrifft, während die Wirkung des Morphins u. Cocaïns nicht auffallende Verschiedenheiten bei den verwendeten Gaben zeigt. (Z. **15**. 546—61. 18/8. Straſsburg, physiol.-chem. Inst.) SACHSSE.

H. Weiske, *Übt anhaltende Aufnahme von sauren Mineralsalzen einen Einfluſs auf das Körpergewicht der Tiere und auf die Zusammensetzung der Knochen aus?* Bei den früher (**91**. I. 888) mitgeteilten Verss. war an Kaninchen als Futter Wiesenheu, Hafer und Rüben, teils mit, teils ohne Beigabe von saurem Na-Phosphat, $NaH_2PO_4.H_2O$, verabreicht worden. Wahrscheinlich infolge des starken Heukonsums, bei dem auch der Harn der mit Phosphat gefütterten Tiere eine deutlich alkal. Rk. besaſs, hatte sich ein negatives Resultat herausgestellt, und es sollte daher ein neuer Vers. mit veränderter Anordnung angestellt werden. Die zu demselben benutzten Kaninchen erhielten verschiedenes Futter und zwar eins nur Wiesenheu, zwei andere dieses und Hafer in bestimmten Mengen, zwei andere nur Hafer und endlich die beiden letzten Hafer nebst einer Beigabe von saurem Na-Phosphat. Diese verschiedenartige Fütterung hatte den Zweck, das Verhalten der Tiere bei Verabreichung eines Futters mit alkal. reagierender Asche (Heu) ohne oder mit Beigabe von Hafer festzustellen und dann weiter in Vergleich zu bringen, mit dem Verhalten bei einem Futter mit sauer reagierender Asche und zwar zum Teil unter Beigabe von saurem Na-Phosphat. Am Schlusse des Vers. werden die Tiere getötet, nachdem zuvor ihr Lebendgewicht festgestellt worden war, u. dann das Schlachtgewicht bestimmt, d. h. das Gewicht der vom Fell und Verdauungsapparat befreiten Tiere. Das niedrigste Lebend- und Schlachtgewicht ergab das mit Hafer und Phosphat gefütterte Kaninchen (das zweite dieser Reihe war während des Vers. gestorben). Die Ermittelung des Gehaltes an Asche, CaO, MgO und P, in dem Fleische ergab beachtenswerte Verschiedenheiten, insofern als das Fleisch der beiden mit Heu und Hafer ernährten Kaninchen die geringste prozentische Menge Asche besaſs, während die gröſste Menge bei den mit Hafer und mit Hafer und Phosphatbeigabe gefütterten Tieren gefunden wurde. Da diese Tiere auch bezüglich ihrer Gewichte und ihres Fett- und Fleischgehaltes eine gewisse Übereinstimmung zeigten, so ergiebt sich, daſs der Aschegehalt des wasser- u. fettfreien Fleisches am geringsten ist bei den wohlgenährtesten, etwas gröſser bei den im mäſsigen und am gröſsten bei den im schlechten Ernährungszustande befindlichen Tieren.

Auch bezüglich der Knochen machen sich recht erhebliche Unterschiede bemerkbar. Oben an stehen wieder die beiden mit Heu und Hafer gefütterten Kaninchen, welche das schwerste Skelett besitzen, u. am niedrigsten sind die Skelette der Tiere, welche mit Hafer ohne oder mit Beigabe von Phosphat gefüttert worden waren. Auch die sonstige Beschaffenheit der Knochen stand hiermit in Einklang. Dieselben waren bei den Heu- und Hafertieren am dicksten, härtesten und festesten, bei den anderen, namentlich aber bei dem Phosphattier sehr dünnwandig und leicht zerbrechlich. Bezüglich des Wasser- und Fettgehaltes zeigten sich bei den einzelnen Versuchstieren ebenfalls groſse Verschiedenheiten. Den höchsten Aschegehalt besaſs die Knochensubstanz der mit Heu oder mit Heu und Hafer ernährten Kaninchen, dagegen enthielt die Knochensubstanz der mit Hafer allein oder mit Hafer und Phosphat ernährten Tiere weit weniger Asche. Der Mineralstoffverlust, welchen die Knochen dieser Tiere unzweifelhaft erlitten haben, hat die Mineralbestandtle. ziemlich

gleichmäßsig betroffen, nur CaO und CO_2 sind in etwas stärkerem Grade hierbei verloren gegangen.

Nachdem somit festgestellt war, daſs die Knochensubstanz der mit Hafer allein oder mit Hafer und Phosphat gefütterten Tiere wesentlich weniger Mineralstoffe und dafür entsprechend mehr organische Substanz enthielt als die der normal ernährten Tiere, wurde untersucht, ob sich bezüglich der Zus. der organischen Substanz bestimmte Unterschiede erkennen lieſsen. Es lieſs sich zwar ein Unterschied in dem N-Gehalte erkennen, der indes nur mit dem besprochenen gröſseren oder geringeren Gehalt an organischer Substanz im Zusammenhang stand. (LVSt. **39**. 241 bis 268. 13/8.) SACHSSE.

Pharmazeutische Chemie.

A. M. Semenow, *Zur Verfälschung des Moschus*. Über das wirksame Prinzip des Moschus ist noch nichts bekannt, nur die unwesentlichen Bestandteile: Eiweiſs, Farbstoffe, Fett, Leim, Ölsäure, Milchsäure, Cholesterin, $(NH_4)_2CO_3$, $CaCO_3$ u. W. sind festgestellt worden. Unter den Verfälschungsmitteln des Handelsmoschus sind zu nennen: 1. Substanzen zur Erhöhung des Gewichtes wie: Pb, HgS, Lehm, Glas, Sand, Asphalt, Stärke u. dgl.; 2. Substanzen, welche lediglich mit Moschus parfümiert sind. Vf. beobachtete einen Moschus, der äuſserlich eckige, harte u. spröde Kügelchen von Hanf- bis Kaffeesamengröſse mit rauher Oberfläche und weiſsem Anfluge darstellte, auf dem Bruch schwarze Farbe zeigte und schwachen Moschusgeruch entwickelte. Die mikr. Prüfung ergab die Ggw. fremder, stärkeführender Pflanzenteile, die vielleicht einer Wasserpflanze entstammten. In einem zweiten Falle war der gefälschte Moschus äuſserlich identisch mit echtem, nur von dunklerer Farbe und von ammoniakalischem (Harn-)Geruche. Die nähere Prüfung ergab die Ggw. von Glasstückchen, $Mg(NH_4)PO_4$, $CaSO_4$, Ca-Oxalat, Stärkekörnern u. Cholesterin. — Zum Schlusse weist Vf. auf den BAUR'schen synthetischen Moschus, Trinitroisobutylmethylbenzol hin, der mit Recht zu Parfümeriezwecken verwendet werde. (PRu. **30**. 433—37. 449—55. 465—67. Moskau. Labor. v. K. W. FERREIN.) HEFELMANN.

H. Thoms, *Über einige chemische Bestandteile der Blüten von Chrysanthemum cinerariaefolium*. In den Blüten von Chr. cinerariaefol. hatte Vf. früher bereits (**91**. I. 936) folgende Körper aufgefunden: ein ätherisches Öl nebst flüchtiger Säure, einen wachsartigen Körper (F. 56,5°), eine nicht flüchtige, $KMnO_4$ reduzierende balsamartige Säure, Chlorophyll, eine Harzsäure, Gerbsäure, einen glykosidartigen Körper und endlich Zucker. Das sauer reagierende äther. Öl sieht Vf., ebenso wie SCHLAGDENHAUFFEN u. REEB, als das insektentötende Prinzip an. Inzwischen fand MARINO-ZUCO im Chrysanthemumextrakt ein Alkaloid, von ihm Chrysanthemin genannt (**90**. II. 560), u. ein Glykosid, weiſse Nädelchen, das unter Einw. von HCl in Zucker u. einen goldgelben, flockigen Körper spaltbar ist. — Vf. verdampfte den PAe.-Auszug der Blüten und erhielt einen goldgelben, salbenartigen Rückstand, der nach dem Waschen mit A. farblose, bitter schmeckende Krystalle hinterlieſs. Denselben Körper stellte WALLSTAB durch Einengen des Ätherauszuges der Blüten zu einem dünnen Extrakte dar, aus welchem sich die Krystalle beim längeren Stehen ausschieden. Die neue Verb., lang gestreckte rhombische Oktaëder, F. 188—189°, nennt Vf. *Pyrethrosin*; ll. in Chlf. u. h. A., weniger in Ä. u. PAe., unl. in W., Zus. $C_{34}H_{44}O_{10}$ (?). Konz. H_2SO_4 l. mit gelber bis schwach rotbrauner Farbe. 25%-ig. HCl färbt die Krystalle rot bis violett u. erteilt der Fl. eine violette Färbung; W. scheidet aus der HCl-Lsg. gelbe Flocken ab. Dieselbe Spaltung der Verb. bewirkt sd. HCl. Das Filtrat von der gelben Verb. reduziert FEHLING'sche Lsg. nicht, so daſs Pyrethrosin nicht als Glykosid anzusehen ist; dagegen reduziert die konz. HCl-

u. darauf wieder neutralisierte Lsg. der gelben Verb. FEHLING'sche Lsg. Vf. vermutet, daſs das gelbe Spaltungsprod. dem Phloroglucin nahe stehe, u. Pyrethrosin ein Phloroglucid sei. Wie mit HCl, scheint auch mit $KMnO_4$ eine Aufspaltung des Moleküls möglich zu sein. Toxische Wirkungen scheint Pyrethrosin nicht zu besitzen. — Die Untersuchung wird fortgesetzt. (PCH. **32**. 471—72. [Pharm. Ges. Berlin.*].) HEFELMANN.

L. Sabbatani, *Salicylsäureäthylester in pharmazeutischer Beziehung.* Wie sich voraussehen lieſs, sind die allgemeinen Eigenschaften dieses Präparates, von denen der Salicylsäure wenig verschieden, nur wird dasselbe in viel gröſseren Dosen vertragen als das Natriumsalicylat. Es beruht dies jedenfalls auf der gröſseren Löslichkeit und Diffusionsfähigkeit des letzteren. Der Salicylsäureester wird langsam von Pankreassaft zers., Galle ist ohne Einw., künstliche Digestion mit Pepsin in salzsaurer Lsg. gab keine Resultate, auch Speichel zeigte sich unwirksam. Auf das Herz wirkt der Ester paralysierend, wie schon für die freie Salicylsäure bekannt ist. Die antiseptischen Eigenschaften des Esters sind ziemlich bedeutend. (ACF. **13**. 281 bis 292. Mai.) SACHSSE.

Alois Quirini, *Über Gymnema sylvestris und Gymnesinsäure.* Vgl. S. 311, wo über diese Säure unter dem Namen Gymnemasäure berichtet ist. (PP. **24**. 660—61.) ARENDT.

H. Meyer, *Aloe. Aloïn aus Barbados- und Curaçaoaloe* hat nach Unterss. GRÖNWALD's die Zus. $C_{16}H_{16}O_7$, Natalaloïn aus Natalaloe die Formel $C_{24}H_{26}O_{10}$. Beide Aloïne liefern, mit Brom oder Essigsäureanhydrid behandelt, Substitutionsprodukte, die vom Vf., gleich den ursprünglichen Aloïnen, auf ihre physiologische Wirkung geprüft wurden. Die Präparate wurden entweder in Pillenform per Os oder, in Formamid gelöst, subkutan gereicht. Zum Nachweis der Aloïne in den Exkreten empfiehlt sich das Ausschütteln derselben mit Essigäther, Behandeln des gelösten Rückstandes mit Kupfersulfat (Gelbfärbung, KLUNGE'sche Aloïnreaktion) oder mit Piperidin (violettrote Verfärbung). Aloïn tritt nach innerlichem Gebrauche nur in Spuren in den Harn über, ebenso nach subkutaner Injektion, reichlich ist es dagegen im Darminhalte nachweisbar. Barbadosaloïn wirkt direkt sicher abführend, Natalaloïn erst nach Alkalizusatz. Von den Substitutionsprodd. ist Tribromaloïn ein schwaches, Triacetylaloïn ein sicheres, wegen seiner Geschmacklosigkeit u. Unzersetzlichkeit auch zur praktischen Anwendung empfehlenswertes Abführmittel. (APth. **28**. 186; Cm. 1891. 541. 18/7. Marburg. Pharmak. Inst.) SACHSSE.

Julien Girard, *Notiz über eine Verbindung von Campher und Naphtalin.* Wenn man Naphtalin u. Campher bei 35° zusammen beläſst, so erhält man eine Fl., welche aus 10 Mol. des letzteren mit 7 Mol. Naphtalin zu bestehen scheint. Die Verb. schm. bei 32,6° C. u. erstarrt bei 23°, sublimiert unter partieller Zers. u. dest. ebenfalls unter Zers. bei 207°. An der Luft verflüchtigt sich der Campher allmählich. (JPCh. [5.] **24**. 105. 1/8.) PROSKAUER.

M. J. Schröder, *Über Aconitinum nitricum.* Vf. stellte vergleichende Verss. über die Giftigkeit von vier Handelsprodukten an: zwei verschiedene Präparate von FRIEDLÄNDER-Berlin, von denen das eine bei der Verwendung als Heilmittel zu einer beginnenden Intoxikation Veranlassung gegeben hatte, u. zwei Präparate von TROMMSDORF, ein amorphes u. ein krystallinisches Präparat. Wenn man die Wirksamkeit des ersten FRIEDLÄNDER'schen Präparates = 1 setzt, so ist diejenige der übrigen drei genannten 15, 37.5, resp. 100. Diese Zahlen ergaben sich bei physiologischen Versuchen an Fröschen. Die vier Proben gaben fast die nämlichen Identitätsreaktionen u. konnten also auf chemischem Wege nicht unterschieden werden. (NedPh. 1891. Nr. 3. 152; RPha. **2**. 86. 1/8.) PROSKAUER.

J. E. de Vrij, *Chininum tannicum.* Zur Bestimmung des Chiningehaltes schüttelt man in einem kleinen Scheidetrichter 1 g Chinintannat ohne Erwärmung mit 8 ccm W. u. 2,5 ccm 30%ig. Natronlauge, bis sich das Chinintannat gleichmäfsig verteilt hat, fügt alsdann 15 ccm Ä. hinzu u. schüttelt abermals. Man trennt die Schichten, schüttelt die alkal. Lsg. nochmals mit Ä. u. dampft die vereinigten äther. Lsgg. in einem tarierten Schälchen ein, trocknet u. wägt den Rückstand. Um das Chinintannat auf fremde Chinabasen zu prüfen, scheidet man auf die angegebene Weise aus 2 g des Tannats das Chinin ab u. prüft dieses nach der vom Vf. angegebenen Chromatprobe. (NedPh. 1891. Nr. 3. 113; RPha. **2**. 86. 1/8.) Prosk.

Laborde u. Meillière, *Curarindarstellung.* W. l. das Curarealkaloid leicht auf, andere neutrale Lösungsmittel thun dies nicht. Die Curarine des Handels sind lediglich gereinigte u. entfärbte Extrakte, die aufser dem Curarin des Handels noch zwei andere Alkaloide enthalten. Lösungsmitteln gegenüber verhalten sie sich wie Curarin. pur., besitzen jedoch nicht dessen Wirkung. Man trennt sie mittels der verschiedenen Geschwindigkeiten, mit der sie dialysieren. Das Curarin selbst wird in ein Zinkkadmiumdoppelsalz umgewandelt, welches dann durch K_2S zersetzt wird. Die Reinigung des so erhaltenen Curarins geschieht durch 80 gräd. sd. A. In etwas weniger reinem Zustande kann man das Curarin durch Extraktion des Curare mittels Chlf. erhalten, dem man eine gewisse Menge Phenol zugefügt hat. (J. de Pharmakol. 1891. **47**. 80; RPha. **2**. 86. 1/8.) Proskauer.

A. Krauss, *Solanum carolinense L.* Die Beeren der gen. Pflanze wurden nach der Methode Dragendorff behandelt u. zunächst acht Tage lang mit A. mazeriert, die erhaltene Lsg. im Vakuum destilliert u. der Rückstand mit W. aufgenommen. Diese wss. angesäuerte Lsg. wurde mit Amylalkohol nach dem Alkalisieren mit NH_3 ausgeschüttelt. In den Amylalkohol geht das Solanin über. Aus den getrockneten Beeren wurden erhalten:

PAe.-Extrakt: flüchtiges Öl, Wachs u. Fett	7,38 %
Ätherextrakt: in verd. HCl l. Solanidine, Fett	1,788 „
Alkoholextrakt: Solaninsäure, Solanin, Harz u. Harzglykose, Extraktivstoffe	6,92 „
Wss. Extrakt: Schleim, Dextrin, Glykose, Extraktiv- u. Eiweifsstoffe	17,108 „
NaHO-Extrakt	11,56 „
HCl-Extrakt	4,432 „
Cellulose etc.	43,044 „
Asche, reich an Kaliumphosphat	6,552 „.

Sämtliche Teile von Solanum Carolinense L. enthalten Solanin u. wahrscheinlich auch Solanidin, gebunden an eine organische Säure, die Solanidinsäure. (AmPh. 1891. **63**. 216; RPha. **2**. 86. 1/8.) Proskauer.

Pedro N. Arata, *Mamon, seine wirksamen Prinzipien und deren Anwendung.* Die Früchte von Carica Papaya L., in Brasilien auch Papai, mamao ó mamoeiro, genannt, enthalten 14,9% Samen u. 49% Saft. Letzterer ist gelblich, klar u. trübt sich an der Luft durch eintretende Gärung; er reagiert sauer, D. 1,023. Wärme u. A. erzeugen im Safte einen Nd., ebenso $HgCl_2$, Bleiacetat u. $AgNO_3$. Die Einw. des Saftes auf Fleisch stellte Vf. in Tabellen zusammen. Die mit Papayasaft erhaltenen Fleischextrakte hatten im Mittel folgende Zus.:

W.	20,40 %	in A. l. Stoffe (bei 80°)	45,039 %	Eiweifs	0,50 %
Organ. Stoffe	60,55 „	in A. unl. „ „	54,96 „	Propepton	6,44 „
Asche	19,047 „	in Ä. l. „	1,74 „	Pepton	7,15 „.
Chlor	1,190 „	Gesamt-N.	6,05 „		

(Ann. Depart. Nacion. de Higiene Buenos-Aires 1891. **1**. 2; RPha. **2**. 88. 1/8.) Proskauer.

V. Gerlach, *Über Denaeyer's Fleischpepton.* Dieses Präparat besitzt keine beständige Zus., sein Gehalt an Trockensubstanz schwankt zwischen 12—18%, an Eiweifs-N von 1,1—1,9%, entsprechend 7,1—11,9% sogen. Pepton. Von der auf manchen Flaschen aufgedruckten Angabe eines Peptongehaltes von 20% ist absolut keine Rede, da selbst das Maximum des Trockenrückenstandes nie diesen Wert erreicht (vergl. **91.** I. 275. 671; **90.** II. 213). Auch der Umstand, dafs manche Proben noch bei 20° C. gelatinieren, während diese Eigenschaft weder Albumose- noch Peptonlsgg. von entsprechender Konzentration zukommt, erweckt den Verdacht auf Beimengung von Leim. Endlich enthält das Präparat Borsäure. Dasselbe ist im Verhältnisse zu seiner Zus. viel zu teuer. (MMW. 1891. Nr. 21; Cm. **29.** 638. 22/8.) PROSK.

E. Poulson, *Über den giftigen und bandwurmabtreibenden Bestandteil des äther. Filixextraktes.* Vf. teilt zunächst einige Beobachtungen über Vergiftungen durch Filixextrakt mit, u. fafst die bisherigen chemischen u. pharmakologischen Unterss. über dasselbe zusammen. Seine eigenen Verss. bestätigen die giftigen Wirkk. des Filixextraktes beim Kaninchen, welche der Filixsäure zukommen. Diese findet sich in zwei bezüglich der physiolog. Wirkk. verschiedenen Modifikationen vor, einer krystallinischen unwirksamen u. einer amorphen wirksamen, die sich beide auch in chemischer Hinsicht voneinander unterscheiden. Die durch Säuren aus der alkal. Lsg. gefällte amorphe Substanz ist die eigentliche Filixsäure, während das unwirksame krystallinische Produkt zur Säure im Verhältnisse eines Anhydrids oder Laktons steht (Filicin genannt). Die Säure läfst sich leicht in das Anhydrid durch Kochen ihrer konz. äther. Lsg. überführen. F. der Filixsäure 184,5°, des Filicins gegen 125° C. Man erhält die reine Säure durch Lösen des Filicins in verd. kalter Natronlauge u. Hineinfiltrieren der Lsg. in verd. HCl. Der weifse Nd. wird im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet. Nach der RAOULT'schen Methode bestimmt kommt dem Filicin das Molek.-Gewicht 642 u. 654, u. im Zusammenhange mit den Elementaranalysen die Zus. $C_{35}H_{40}O_{12}$ zu, der Filixsäure ein Molekulargewicht von 663—699 (670) u. die Zus. $C_{35}H_{42}O_{13}$. Auf Grund seiner physiol. Verss. am Kalt- u. Warmblüter hält Vf. die Filixsäure für therapeutische Verwendungen sehr geeignet; sie ist im Darmkanale ll., aber schwer reduzierbar u. wird deshalb Parasiten töten, resp. vertreiben können, ohne den Organismus des Wirtes zu schädigen. Im ätherischen Extrakte der Farnwurzel kommt sie in höchst wechselnder Menge vor u. ist schwer zu dosieren, weshalb Vergiftungen nicht leicht zu vermeiden sein werden. Im äther. Extrakte kommt die Säure in fettem Öle gelöst vor, u. ist, wie Kaninchenversuche zeigen, viel leichter resorbierbar, als wenn sie für sich gegeben wird; daher die Erfahrung, dafs die Giftwirkung des Extraktes durch Zusatz von Provenceröl beschleunigt wird. Da die Säure in Gaben von 0,9—1,2 g beim Menschen Durchfall erzeugt, ist die Darreichung eines Abführmittels nicht nötig; Ricinusöl wird durch ein anderes Laxans zu ersetzen sein. (APth. **29.** 1—24. 3/7. Strafsburg. Pharmakol. Lab.)
PROSKAUER.

Agrikulturchemie.

Th. Meyer, *Über Kali- und Ammonphosphat. Düngesalze.* Gegenüber der Angabe LIERKE's, dafs die Darstellung von K-Phosphat bisher noch viel zu schwierig und deshalb zu kostspielig sei, weist Verfasser darauf hin, dafs nach einem von ihm ausgearbeiteten Verfahren dargest. sulfophosphorsaures K bereits seit 5 Jahren in den Handel gebracht wird. Das Prod. entsteht wie folgt: $K_2SO_4 + H_3PO_4 = KHSO_4.KH_2PO_4$. — Na_2SO_4 u. H_3PO_4 setzen sich nicht in diesem Sinne um, wohl aber $(NH_4)_2SO_4$ u. H_3PO_4. Der Gehalt des K-, bez. NH_4-Salzes an wasserlöslicher P_2O_5 beträgt 25%, der an K_2O, bez. N 25, bez. 10%. Daneben sind vorhanden

ca. 30% SO_3, sowie einige Prozente Beimengungen: CaO, Fe_2O_3, Al_2O_3, MgO, F, jedoch nur Spuren Cl. Von anderen Düngemitteln unterscheiden sich beide Düngesalze durch ihren stark sauren Charakter, welcher 1. die grofse Löslichkeit derselben in W., 2. die Mischungsfähigkeit mit CaO u. Thomasmehl ohne Verlust an in W. l. P_2O_5 u. an NH_3 bedingt, 3. ein leichtes Zurückgehen der l. P_2O_5 bei Ggw. von CaO-, Fe_2O_3- und Al_2O_3-Verbb. verhindert und 4. ermöglicht, dafs auch bei einem höheren Fe_2O_3-Al_2O_3-Gehalte des Rohphosphates ein P_2O_5-Dünger zu erzielen ist, welcher nur geringe Mengen der P_2O_5 in wasserunlöslicher Form enthält. Wegen der Freiheit von Cl-Verbb. eignen sich die Salze vorzugsweise für die Kultur von Tabak, Wein etc., wegen der grofsen Wasserlöslichkeit zur Verwendung als Kopfdünger u. wegen ihres sauren Charakters endlich für Mischungen mit verschiedenen anderen Düngemitteln. (ZAng. 1891. 478—80. Mülheim a. Rh.) HEFELMANN.

O. Kellner, Y. Kozai, Y. Mori u. M. Nagaoka, *Düngungsversuche mit Reis.* Die Verss. wurden unternommen, um das Nährstoffbedürfnis des Sumpfreises festzustellen. Der Boden des Versuchsfeldes bestand aus vulkanischer Asche, die auf Alluvialsanden in mehreren Metern Mächtigkeit aufgelagert ist. Zur Bewässerung diente ein Quellwasser von grofser Reinheit. Die Verss. zeigen die Notwendigkeit einer Zufuhr von Stickstoff u. Phosphorsäure, während Kali unter den vorhandenen Verhältnissen von geringerer Bedeutung war. Weitere Verss. der Vff. beziehen sich auf den Einflufs der verschiedenen Düngermischungen auf die Ernten u. die Ausnutzung der im Dünger gegebenen Nährstoffe. (LVSt. **39**. 361—82. 13/8. Tokio. Lab. d. landw. Inst.) SACHSSE.

Berthelot, *Absorption von Kohlenoxyd durch Ackererde.* (An. [6.] **24**. 133—35. — C. **90**. II. 782.) ARENDT.

J. Ch. Essner, *Zusammensetzung einiger Grundwässer bei Port-Vendres.* Die Wässer enthalten freie Schwefelsäure, welche von der Oxydation des Eisenoxydulsulfates zu Eisenoxydsulfat u. Zers. des letzteren in basisches Sulfat u. freie Säure herrührt. (BPar. [3.] **6**. 148—51. 5/8.) SACHSSE.

E. Schulze, E. Steiger u. W. Maxwell, *Die chemische Zusammensetzung einiger Leguminosensamen.* Die Mitteilungen der Vff. beziehen sich zunächst auf die *Samen der gelben Lupine,* u. zwar zerlegt in entschälte Samen u. in Samenschalen. Auf die Beschreibung der angewandten Methoden müssen wir hier verweisen, die Resultate der Bestimmungen zeigt folgende Tabelle, welche angiebt (I), wieviel 74 Teile entschälte Samen, 26 Teile Schalen (II) und endlich (III) 100 Teile ganze Samen enthalten. Das ? neben Plastin bedeutet, dafs dieser Stoff nicht sicher nachgewiesen wurde:

	I	II	III
Eiweifsstoffe	35,80	0,99	36,79
Nucleïn (und Plastin?)	0,44	0,23	0,67
Alkaloide	1,08	—	1,08
Lecithin	1,58	—	1,58
Cholesterin	0,13	—	0,13
Glyceride und freie Fettsäuren	4,61	—	4,61
Andere in Ä. l. Stoffe (Lupeol etc.)	—	0,21	0,21
β-Galaktan	6,21	1,42	7,63
Paragalaktan	7,07	4,66	11,73
Rohfaser	4,08	14,13	18,21
Organ. Säuren (Citronensäure etc.)	1,59	—	1,59
Asche	3,19	0,45	3,64
Unbestimmbare Substanz	8,20	3,93	12,13
			100,00

In gleicher Weise wurden die Samen der *Wicke*, *Erbse* u. *Ackerbohne* unters., nur dafs diese meist unentschält zur Verwendung kamen. Für den Prozentgehalt der Samentrockensubstanz an näheren organischen Bestandteilen u. an Mineralstoffen ergaben sich folgende Zahlen:

	Vicia	Pisum	Faba
Eiweifssubstanzen	25,46	21,50	22,81
Nuclein und Plastin	2,33	1,14	1,91
Lecithin	1,22	1,21	0,81
Cholesterin	0,06	0,06	0,04
Glyceride und freie Fettsäuren	0,91	1,87	1,26
Lösliche organ. Säuren	0,50	0,73	0,88
Rohrzucker u. Galaktan	4,85	6,22	4,23
Stärkemehl	36,30	40,49	42,66
Rohfaser	4,89	6,03	7,15
Paragalaktan und unbest. Stoffe	21,60	17,29	15,33
Asche	2,90	3,46	2,92

Aufser diesen Stoffen oder inbegriffen in dieselben sind noch nachgewiesen in Vicia: Vicin, Convicin, Betaïn, Cholin, Amygdalin, ein l. Galaktan, ein paragalaktanartiges Kohlehydrat, Citronensäure. In Pisum: Cholin, eine dem Betaïn ähnliche Base, ein lösliches Galaktan, Citronensäure. In Faba: ein lösliches Galaktan, Citronensäure.

Als drittes Objekt der Unters. diente die *Sojabohne*, die indes nur in bezug auf einige N-freie Stoffe geprüft wurde. Analysen früherer Forscher geben als Bestandteil der Sojabohne auch Dextrin an, das Vff. indes in Rohrzucker, ein l., Schleimsäure gebendes Kohlehydrat u. Paragalaktan zerlegten. Der Rohrzucker ist, nach der Ausbeute zu schliefsen, in gröfserer Menge vorhanden als in den anderen unters. Samen. Dafs das Schleimsäure gebende Kohlehydrat beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Galaktose liefert, mufs als sehr wahrscheinlich bezeichnet werden. Es ist jedoch nicht anzunehmen, dafs diese Substanz mit dem β-Galaktan der Lupinensamen identisch ist, denn für eine allerdings noch sehr aschehaltige Probe derselben wurde nur ein Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = +41^\circ$ gefunden (ber. auf die aschefreie Substanz). Das Paragalaktan gab beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entschieden Galaktose, daneben liefs sich auch noch eine Pentaglykose nachweisen. Wahrscheinlich ist dieser Bestandteil mit dem Paragalaktan der Lupinen identisch. Stärkemehl findet sich in den Sojabohnen nur in sehr geringer Menge vor. Der Lecithingehalt der Sojabohnen ist ein relativ hoher. Aus dem Phosphorgehalt des äther.-alkoh. Extraktes berechnet sich derselbe zu 1,64%. (LVSt. **39**. 269—326. 13/8. Zürich. Agrikulturchem. Lab. d. Polytechn.) SACHSSE.

F. Wilbrand, *Versuch über die Absorption von Kali und Ammoniak durch Ackererde.* Vf. schildert ausführlich, wie er seinen Schülern die Thatsache der Absorption u. ihre Ursachen erläutert. Etwas Neues kann Ref. in den Ausführungen des Vfs. nicht finden. Vielmehr wird jeder, der überhaupt vor Schülern die Absorption vorführen u. erklären will, selbstverständlich zu ganz ähnlichen Versuchen u. Erörterungen greifen müssen. (ZPU. **4**. 297—301. 28/8.) SACHSSE.

A. Petermann, *Stärkegehalt verschiedener Kartoffelsorten.* Vf. hat seine früheren diesbezüglichen Unterss. (**90**. I. 774) fortgesetzt u. teilt die Resultate von 281 Proben tabellarisch mit. Beigefügt sind Bemerkungen über die Natur des Bodens und der Düngung, sowie über die Ernte pro Hektar und den Prozentsatz an kranken Kartoffeln. (Gbl. Nr. 49. 1—22 Juni.) SACHSSE.

Mineralogische und geologische Chemie.

J. Blumrich, *Calcitkrystalle aus Vorarlberg*, aus Klüften einer Flyschbreccie stammend, 1 cm grofs, zeigen in der Mehrheit das Grundrhomboëder rein und mit feiner Streifung versehen, welche durch oscillatorische Skalenoëderflächen verursacht ist. Den von der Kluft entfernter sitzenden Krystallen fehlt die Streifung, dafür stellen sich an einer oder mehreren der verlängerten Kanten von Rhomboëderflächen begrenzte Furchen ein. (Mineral. Inst. d. deutsch. Univ. Prag. Tsch. **12.** 170—72.) Sauer.

Fr. Rinne, *Über den Dimorphismus der Magnesia.* Der von Scacchi in den Auswürflingen des Mte. Somma entdeckte Euklas ist reine MgO in regulärer Form, entspricht also auch morphologisch den Oxyden des Ni, Mn, Cd. Um nähere Aufschlüsse über die Symmetrieverhältnisse des Euklas zu erhalten, wurden mit Hilfe von HCl Äetzerscheinungen hervorgerufen, welche nach ihrer Form und Verteilung sicher bekunden, dafs der Periklas der vollflächigen Abteilung des regulären Systemes angehört. Nahestehende Metalle, wie z. B. Zn, zeigen z. B. in ihren Schwefelverbb. Dimorphismus. Die künstliche Darst. der MgO nach Ebelmen, Daubrée etc. lieferte bisher nur reguläre Krystalle. Vf. suchte nun noch auf anderem Wege zur Darst. krystall. MgO zu gelangen. Indem er von Brucit ($Mg(OH)_2$) ausging, diesen durch Glühen entwässerte, erhielt er gewissermafsen Pseudomorphosen von MgO nach Brucit, die, in Öl gelegt, ihre Trübung verloren, sich wie Brucit optisch einaxig, doch nicht positiv, sondern negativ erwiesen. Doch darf man wohl annehmen, dafs die so künstlich erhaltene MgO ebenfalls hexagonal wie der Brucit ist, vielleicht geometrisch mit letzterem übereinstimmt. Eine Stütze erhält diese Annahme dadurch, dafs auch der hexagonale Zinkit (ZnO) in den Winkelverhältnissen dem Brucit nahe kommt. (ZDG. **43.** 231—35.) Sauer.

E. Mattirolo, *Analyse eines Breithauptits von Sarrabus, Sardinien.* Das zur Analyse dienende Material wurde aus dem einschliefsenden Kalkspate durch Auflösen in Säure gewonnen, wobei auch etwas Ullmannit, Stephanit, Diskrasit, Silberglanz und gediegenes Silber zurückblieb.

1. Analyse. — 2. Werte der Formel NiSb.

	Sb	As	S	Ni	Co	Ag	Pb	Summe
1. gef.	65,07	0,20	Spur	32,94	0,29	Spur	Spur	98,50
2. ber.	67,12	—	—	32,88	—	—	—	100.

Die D. wurde im Mittel aus fünf zwischen 8,40 und 8,47 schwankenden Bestimmungen zu 8,42 gefunden, während Breithaupt nur 7,54 angiebt. (RAL. **7.** 97 bis 100.) Nies.

Fr. Rinne, *Über Mikroklinstruktur.* Vf. teilt an der Hand einiger Photographien Beobachtungen über das Gebundensein von Mikroklinstruktur an Spaltenbildungen innerhalb von Orthoklas mit und glaubt daraus schliefsen zu müssen, dafs diese Struktur Folge dynamischer Einw. sei. Vor einer Verallgemeinerung dieses Schlusses mufs man sich naturgemäfs hüten, da, wie Ref. glaubt, die Beziehungen zwischen Mikroklin und Orthoklas im allgemeinen nicht so einfacher Natur sind. Sicher giebt es auch primäre, gegitterte Mikrokline. Manche, z. B. sächsische Granite, führen statt des Orthoklas nur Mikroklin, ohne namhafte Druckerscheinungen zu zeigen, der Mikroklin verschwindet aber alsbald, wenn der Granit in Syenit übergeht, trotzdem gerade die betreffenden Syenite die randlichen, also den Druckwirkungen von aufsen her am meisten ausgesetzten Tle. der betreffenden Granit-Syenitmasse ausmachen. (MJa. 1890. II. 66—70.) Sauer.

C. Rammelsberg, *Sigterit, ein neuer Feldspat.* Mit dem Eudialyt von Sigterö

bei Brevig fand der Vf. verwachsen einen weiſsen Albit u. ein graues körniges Mineral, welches nachfolgende optische und Kohäsionsverhältnisse zeigt, die von C. A. Tenne ermittelt wurden. Spaltbarkeit wie bei Orthoklas, Perlmutterglanz auf erster Spaltfläche, Zwillingsstreifung parallel Axe a und c. Auslöschungsschiefe parallel zur Kante P : M + 16°, auf P + 3° 30′. Im konverg. Lichte tritt auf M eine Bissectrix schief aus; in einem Schliffe ⊥ zu P u. M erscheint am Rande der dunkle Balken eines optisch zweiaxigen Minerales. Eine Analyse ergab folgende eigentümliche Zus.:

	SiO_2	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Glühverl.	D
1.	50,16	28,64	1,97	0,98	0,16	3,96	13,63	0,42	2,611
2.	50,54	30,54	—	—	—	4,24	14,58	—	—

Die Zahlen unter 2. resultieren, wenn man FeO, CaO, MgO, als mkr. beigemengtem Augit angehörig, nach der Formel $RSiO_3$ in Abzug bringt. Aus 2. erhält man die Formel: $(NaK)_2O.Al_2O_3.3SiO_2$, welche genau dem wasserfreien Natrolith entspricht. Ist der auf den Gängen des Zirkonsyenites mit beibrechende Spreustein (Natrolith) vielleicht aus diesem Feldspat entstanden? (MJa. 1890. II. 71—74.) Sauer.

C. Rammelsberg, *Die chemische Natur der Turmaline.* Neuere Analysen an Turmalin gaben Vf. Veranlassung, sie mit den von ihm vor 20 Jahren ausgeführten 32 Turmalinanalysen zu vergleichen und das gesamte jetzt vorliegende Analysenmaterial von neuem zu berechnen. Den von Riggs ihm gemachten Vorwurf vielfacher Unrichtigkeiten in den Bestimmungen weist Vf. zurück und zeigt, daſs die von ihm gefundenen Werte für W., Fluor und Bor Schwankungen innerhalb nicht gröſserer Grenzen aufweisen, wie sie auch die neuesten Analysen besitzen; ja die von ihm herrührenden Wasserbestimmungen kommen durchweg den von Jannasch gefundenen Werten näher, als es z. B. die Riggs'schen Zahlen für W. thun, die jedenfalls unrichtig seien. Die Behauptung, daſs vor Riggs u. Jannasch keine direkten Borsäurebestimmungen an Turmalin ausgeführt seien, bedeute dem Vf. gegenüber eine Unwahrheit, welcher derartige Bestimmungen an 7 Turmalinen ausgeführt habe. Die Neuberechnung bestätige die vom Vf. mit bezug auf d. Zus. der Turmaline schon früher ausgesprochene Ansicht, daſs alle Turmaline als eine isomorphe Mischung von Drittelsilikaten der Formel $R^{III}{}_2SiO_5$ aufzufassen seien. Am wenigsten fügen sich die Riggs'schen Analysen dieser Auffassung. (MJa. 1890. **2.** 149—162.) Sauer.

F. Becke, *Titanit von Zöptau.* Die von dieser Lokalität bekannt gewordenen Krystalle gehören drei Typen an, da auſser den von G. v. Rath beschriebenen blaſsbräunlichen, mit Quarz vergesellschafteten Kryställchen noch tafelige, spargelgrün gefärbte Individuen zusammen mit Epidot u. Albit, u. flach prismatische hellgrasgrüne Krystalle mit Albit allein vorkommen. Das Muttergestein für die grünen Titanite ist Amphibolit. Vf. konnte einen 2,5 cm langen u. 1,2 cm breiten spargelgrünen Krystall messen, dessen Begrenzung bestand aus: P, x, y, l, n, k. (Tsch. **12.** 169—70.) Sauer.

B. Kosmann, *Gold und Silber in niederschlesischen Erzen.* Der Vf. macht darauf aufmerksam, daſs nicht nur die am häufigsten genannten Arsenkiese von Reichenstein goldhaltig sind (2 g in 1 t Abbrände), sondern daſs namentlich auch die Erzvorkommnisse von Rothenzechau und Altenberg durchaus gewinnversprechend bei rationeller Verhüttung sein würden. Am erstgenannten Orte sind die Erze in Gesellschaft mit einem Dolomite (Anal. Nr. 1) an einen quarzigen Talkschiefer gebunden, in welchem sie unzusammenhängend in linsenartigen Aufhäufungen auftreten. Sie bestehen vorwiegend aus Arsenkies, oft mit sehr viel Löllingit und weniger Kupferkies und Eisenkies gemengt. Gröſser ist der Erzreichtum bei Altenberg, wo die Erzmittel an vermutlich silurische Thonschiefer gebunden sind, welche wiederum von Kalksteinen unterteuft werden. Von letzteren kamen eine Varietät vom Mühlberg

(Anal. Nr. 2) und zwei, eine weiſse (Anal. Nr. 3) und eine rote (Anal. Nr. 4) von Seitendorf zur Analyse.

	CO_2	CaO	MgO	FeO	MnO	Rückst.	Summe
1.	43,32	34,28	15,26	0,36	0,22	6,54[1]	99,98
2.	43,12	52,47	1,93	0,12	0,05	1,88[2]	99,96[3]
3.	42,88	42,93	8,98	0,68	—	4,97	100
4.	44,14	34,83	15,30	1,16	—	4,54	99,97.

[1] Aus 2,66 SiO_2, 2,60 MgO und 1,28 FeO bestehend. — [2] Aus 1,70 SiO_2 u. 0,18 Al_2O_3 bestehend. — [3] Einschlieſslich 0,39 SO_3.

Die Arsenkiesabbrände von Rothenzechau und Altenberg haben nach Freiberger Analysen einen Gehalt von 0,0301 % Ag (301 g in der Tonne) 0,000 73 % Au (7,3 g in der Tonne), ferner 4,6—8,6 % Cu und 0,1738 % Co u. Ni. Eine von Glatzel ausgeführte Analyse des aus den Abbränden gewonnenen Steins (45,57 % derselben) lieferte 1,70 % Schlacke, 0,46 % Cu, 5,76 % Pb, 63,29 % Fe, 27,25 % S, 0,92 % As, 0,015 99 % Ag und 0,000 472 % Au. An der Hand dieser Zahlen und unter der Annahme der Steigerung der jetzt etwa 1000 t betragenden Jahresproduktion von Erzen (aus denen heute etwa für 180 000 M Arsenpräparate gewonnen werden) auf das Doppelte berechnet der Vf. einen jährlichen Gesamtwert an regulinischen Metallen von 115 455 M, darunter für 16824 M Gold und 31252 M Silber. (BHZ. **36.** 329 bis 332. 4/9. Berlin.) Nies.

F. Fouqué u. **M. Lévy**, *Künstliche Darstellung eines glimmerführenden Trachyts.* Während die Darst. basischer Gesteinsgemenge schon öfters gelungen ist, scheiterte diejenige saurer Gesteine an dem Umstand, daſs das bisher angewandte Material der Röhren (Eisen, Platin und eine Platinkupferlegierung) nicht widerstandsfähig genug in heller Rotglut war. Den Vff. gelang es nun, in einer aus 10 Tln. Platin auf 100 Tle. Iridium bestehenden Legierung das gewünschte Material zu erhalten, und sie stellten aus 3 g eines vollkommen isotropen Granitglases, das sie mit 1,5 g dest. W. einen Monat lang auf heller Rotglut erhielten, ein Gemenge aus Orthoklas, Eisenspinell und braunem Glimmer, also einen glimmerführenden Trachyt dar. (Cr. **113.** 283—85. 10/8.* Paris.) Nies.

F. v. Sandberger, *Über den Erzgang der Grube Sagra Familia in Costarica und dessen Bedeutung für die Theorie der Erzgänge.* Auf der eine Tagereise von der Stadt Esparsa mitten im Urwalde gelegenen Grube wurde (sie ist seit 1868 auflässig) ein höchstens 0,2 m mächtiger Gang auf silberhaltiges Gold abgebaut, das sich aber nur am Ausgehenden vorfand und in gröſserer Tiefe von weniger wertvollen Schwefelmetallen abgelöst wurde. Die Mineralassociationen werden ausführlich beschrieben und ergeben einen grobkörnigen *Kalkspat* als älteste Bildung; eine jüngere Kalkspatgeneration bildet meist hohle Pseudomorphosen nach Braunspat, eine dritte, jüngste, ist farblos oder durch Wad schwärzlich gefärbt. *Aragonit* tritt nur selten und als junge Bildung auf. Von *Quarz* ist eine ältere Generation derb, eine jüngere in dünnen Lagen entwickelt. *Rosenspat (Kalkmanganspat)* tritt gewöhnlich derb u. in innigem Gemenge mit Quarz auf. *Braunspat* enthält, wenn er auf der zweiten Quarzgeneration auftritt, Mangan u. Eisen, auf den ältesten Kalkspat aufgewachsen, ist er reiner. *Manganocalcit* tritt in büscheligen Aggregaten auf. *Kupferkies* bildet oft Gemenge mit Zinkblende; er führt Silber, vermutlich auch Gold und ist häufig zu Kupferglanz und Kupferindig umgewandelt. *Fahlerz*, teils derb, teils in bis erbsengroſsen Krystallen, enthält reichlich Antimon und etwas Arsen, aber kein Zink und Silber. Ein bleihaltiger *Enargit* wurde nur an einem Stück beobachtet. Die *Zinkblende* ist durch einen nicht unbedeutenden Gehalt an Mangan und einen kleinen an Blei ausgezeichnet, übrigens silber- und zinnfrei. *Gips*, *Kupferlasur*, *Malachit* und

Weifsbleierz sind selten. *Pyromorphit*, dessen Phosphorsäure sicher dem Apatit des Nachbargesteins, und dessen Bleigehalt vielleicht dem Enargit entstammt, bildet farblose bis braune Säulchen. *Gediegen Kupfer* ist eine Seltenheit. Das stets an zerfressenen Quarz geknüpfte *Silbergold* enthält auf 56,95 % Gold 43,05 % Silber. *Kupfermanganerz* scheint aus Malachit entstanden zu sein. *Wad* endlich erfüllt in den oberen Teufen alle Höhlungen des Quarzes. — Das *Nebengestein des Ganges* ist ein mikroporphyrischer *quarzhaltiger Augitandesit*, dessen oft zu Delessit verwitterter Augit, ähnlich wie die Hornblende der die Erzgänge Siebenbürgens tragenden Gesteine, manganhaltig ist. Ein wss. Auszug des Gesteins liefert Natriumsulfat, Chlornatrium und, als brauner Überzug sich abscheidend, organische Substanz. Mit Säuren entwickelt sich Kohlensäure, aber kein Schwefelwasserstoff; ebenso wenig wird salpetrige Säure beim Kochen mit Salpetersäure entwickelt, so dafs im Gesteine keine fertig gebildeten Schwefelmetalle vorliegen. Die Lsg. ergab Kieselsäure, Kalk, Natron, Eisenoxydul und -oxyd, Thonerde, Mangan, Titansäure, Phosphor, Kupferoxyd, Antimon, Arsen, Zink, Magnesia, Kali, Blei und Baryt, während Silber und Gold in den der Bearbeitung unterworfenen 10 g nicht nachweisbar waren. Im Vorkommen der gleichen Elemente in den Gangmineralien und in dem Nebengestein findet der Vf. eine neue Stütze seiner Ansicht der fast ausschliefslichen Bildung aller Erzgänge durch Lateralsekretion, indem für die Umsetzung der vermutlich als kieselsaure oder kohlensaure Salze aus dem Nachbargestein zugeführten Schwermetalle zu Schwefelmetallen auf die Möglichkeit der Bildung von Schwefelnatrium unter bezug auf das Auftreten von Natriumsulfat u. organischer Substanz im Nachbargestein hingewiesen wird. Die grofse Übereinstimmung des Ganges von Sagra Familia mit denen von Schemnitz, Fesöbanya etc. in Siebenbürgen u. anderen in Nevada und Mexiko, eine Übereinstimmung, welche namentlich in dem reichlichen Auftreten von Mangancarbonat u. -silikat begründet ist, veranlafst den Vorschlag, diese Bildungen als „*Manganspatformation*“ von Breithaupt's „*klinoëdrischer Bleizinkformation*“ abzutrennen. (SBay. 1891. **21**. 191—206. 4/7. Würzburg. Sep. vom Vf.) Nies.

A. Bolla, *Über Gneifs im Veltlin.* Der Vf. kommt durch stratigraphische Unterss. u. solche u. M. zu dem Resultate, dafs gewisse Gesteine des Veltlin, welche die geologische Karte von Italien als Granit von Vovate und von S. Fedelino am Lago di Mezzola aufführt, ebenso wie das als „Ghiandone“ bezeichnete Gestein von porphyrischer Struktur, den *Gneifsen* beizuzählen seien. (RAL. **7**. 101—5.) Nies.

O. Fromm, *Petrographische Untersuchung von Basalten aus der Gegend von Kassel.* Von den zahlreichen Vorkommnissen basaltischer Gesteine im Gebiete des Habichtswaldes u. des Kaufunger Waldes sind bisher nur wenige genauer untersucht worden. Diese Lücke will vorstehende Unters. ausfüllen helfen, indem dieselbe auf 19 Lokalitäten von Basalten dieses Gebietes ausgedehnt wurde; diese sind, petrographisch gruppiert, a. Limburgite: 1. der Schaumburg bei Hoof; 2. des Essigberges bei Ehlen. — b. Plagioklasbasalte: 3. vom Helfenstein (Dörnberg); 4. Habichtstein (Bodenhausen); 5. Auersberg (Dörnberg); 6. Hirzstein (Elgershausen); 7. Katzenstein (Dörnberg); 8. Baunsberg (Kassel); 9. Bühl (Weimar); 10. Baumgarten (Kassel); 11. Klein Steinberg (Kaufunger Wald); 12. Grofs Steinberg (ebenda); 13. Gr. Staufenberg (Sichelstein); 14. Klein Staufenberg (Lutterberg); 15. Deifselberg (Deifsel). — c. Nephelinbasalte: 16. vom Hunrodsberge (Kassel); 17. Rehtberg (Grebenstein); 18. Hohenstein (Dörnberg); 19. Hohenkirchen (Kassel). Aus der Einzelbeschreibung möchte folgendes hervorzuheben sein. Einen wesentlichen Anteil an der Zus. dieser verschiedenen Basalte haben jeweilig folgende Mineralien: Olivin, Augit, Feldspat, Nephelin, Melilith, Magnetit, Ilmenit, Eisenglanz, Glimmer, Apatit, Glas; von diesen sind als Einsprenglinge ausgebildet: Olivin, Augit u. Plagioklas. *Olivin* fehlt vollständig nie, ist aber besonders reichlich in den Gesteinen der Schaumburg, des

Auersberges u. Katzensteines. Bemerkenswert sind gewisse nachträgliche Veränderungen desselben einmal solche mechanischer Art, nämlich mehr oder minder deutliche Zertrümmerungen zum Teil mit randlicher Kataklase (so im B. des Auersberges Gr. Steinberges), andererseits Anschmelzungen mit beträchtlichen Korrosionen. Die im allgemeinen ziemlich reine Olivinsubstanz führt an Einschlüssen meist nur spärliche u. überaus winzige Picotitoktaëder, Magnetitkörnchen, Glasfetzen, endlich Flüssigkeit (im Auersberggestein mit beweglicher Libelle). — Der *Augit* fehlt zuweilen als Einsprengling gänzlich, in gewissen Plagioklasbasalten ist er dagegen häufig (3—6), immer aber erscheint er in der gewöhnlichen äufseren Form der basaltischen Augiteinsprenglinge; gewöhnliche Zonarstruktur ist recht verbreitet, dabei auffällig, dafs die Plagioklasbasalte einen dunkleren u. zwar tiefgrün gefärbten (akmitischen, d. R.) Kern, von einer bei weitem lichter gefärbten u. höher auslöschenden Randzone umgeben zeigen, während für die Augite der Nephelinbasalte ein lichtes Zentrum u. tief grauviolett gefärbter Rand charakteristisch ist. Die Unterschiede in der Auslöschung der verschiedenen Zonen können sich bis auf 12° steigern. Polysynthetische Zwillingsverwachsung nach der Querfläche ist nicht selten, dynamische Veränderungen bekunden sich in Verbiegungen (Gr. Steinberg), Wiederausscheidung von Augitmikrolithen erfolgte bisweilen um stark korrodierte Krystalle. Reicher an Einschlüssen als alle anderen Einsprenglinge erwiesen sich die Augite, so besonders an Magnetit, der z. B. am Habichtstein die Augitsubstanz gänzlich zurückdrängt; Fl. führt der Augit des Hohensteines. Die *Plagioklase* gehören nach ihrem optischen Verhalten dem Labrador an; sie bilden kaum über 0,5 mm grofse Leisten. In der Grundmasse wiegt meist Augit vor, nur in dem Bühler Gestein überwiegt Plagioklas. Im Katzensteinbasalt bildet der Plagioklas eine leistenförmig entwickelte Füllmasse zwischen den idiomorphen Augitmikrolithen, gewöhnlich aber liegen die Leisten getrennt neben einander. In dem genannten Vorkommen, sowie am Hunrodsberge war auch Sanidin nachzuweisen. Nephelin stellt sich meist in der gewöhnl. Ausbildung, als Füllmasse des Gesteines dar; Melilith wurde in demselben nur einmal häufiger, nämlich im Nephelinbasalt von Hohenkirchen gefunden. Magnetit ist ein stets häufiger Bestandteil der Grundmasse, in Durchschnitten scharfkantiger Dreiecke, Vierecke, Polygone, sobald reichlicher Glasgrund sich einstellt, auch gern in skelettförmigen Krystallen. Ilmenit ist opak oder in winzigsten Blättchen braun ⊥, gelb parallel zum Polarisator. Glas ist aufser in den glasigen fettglänzenden Limburgiten in einigen Plagioklasbasalten u. dem Nephelinbasalte von Hohenkirchen entwickelt, dunkel, wenn reichlich, um so heller, je spärlicher es ist. Die sogenannten, mit farblosem Glaskern versehenen, auf eingeschmolzene Quarzkörnchen zurückzuführenden Augitaugen sind sehr verbreitet. Was die Struktur anlangt, so ist beachtenswert, dafs porphyrische Ausbildung meist mit Glasführung verbunden ist. Die chemischen Analysen wurden vom Vf. nach Jannasch ausgeführt, wobei auch, wie immer von letzterem geschehen, die nicht identifizierte Substanz x gewogen wurde. Dieselbe ist in $KHSO_4$ so gut wie unl., färbt die P-Salzperle im Reduktionsfeuer violett, in der Oxydationsflamme sehr schwach grünlich; dieses Verhalten zusammen mit der mikrochemischen Rk. (nach Rosenbusch) deutet der Vf. auf Niob- u. Tantalsäure. Die ausgeführten Analysen beziehen sich auf den fettglänzenden, viel Olivineinsprenglinge führenden Limburgit von der Schaumburg (1), den Plagioklasbasalt vom Hirzstein mit wenig Olivin, mehr Augit u. Augitaugen, access. Nephelin u. sekund. Calcit (2); auf den augit- u. olivinarmen Plagioklasbasalt von Bühl (3), den gleichmäfsig dichten Plagioklasbasalt des Kl. Staufenberges mit Plagioklas in unregelmäfsigen Lappen (4), endlich den Nephelinbasalt vom Hunrodsberge (5) mit bereits schwach serpentinisiertem Olivin.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	MnO	TiO_2	X
1.	42,32	12,11	4,97	6,13	9,78	15,21	1,92	2,66	1,14	2,17	0,94
2.	47,67	14,83	5,01	6,34	9,31	5,50	1,57	3,49	0,08	2,56	0,66
3.	53,83	15,85	6,87	4,09	7,68	5,56	0,72	3,02	0,21	1,73	0,61
4.	49,05	14,36	4,25	6,35	8,38	8,38	2,26	3,42	0,24	2,18	0,79
5.	42,02	13,86	5,81	5,84	11,43	10,39	0,86	3,61	0,31	1,88	1,99

	P_2O_5	SO_3	Cl	CO_2	H_2O	D.
1.	0,26	Sp.	0,16	0,62	2,17	3,069
2.	0,20	0,05	0,15	0,83	1,91	2,9936
3.	0,26	Sp.	0,05	0,32	0,84	2,8731
4.	0,09	0,07	0,08	0,40	1,57	2,9447
5.	0,11	—	0,20	0,56	2,41	3,0283.

(ZDG. **43**. 43—76.) Sauer.

W. Möricke, *Das Eruptivgebiet des S. Christobal bei Santiago (Chile).* Die Vorkommnisse junger Tiefengesteine mit dem strukturellen Habitus alter plutonischer Gesteine mehren sich. Es ist dem Vf. gelungen, eine solche Gesteinsform in dem Bergzug von S. Christobal, einem niedrigen westlichen, vor den Thoren der chilenischen Hauptstadt endenden Ausläufer der Andencordillere aufzufinden. Auf kleinem Raume wiederholt sich hier der geologische Aufbau aus Eruptivmassen, wie er für die Hauptkette der Cordillere charakteristisch ist, indem gewaltige Ergufsmassen von Hornblende- u. Pyroxenandesiten einerseits in Begleitung von Trümmergesteinen (Tuffen), die z. Teil vorherrschen, auftreten, andererseits durch propylitische Zwischenstufen in eine grobkörnige Tiefenfazies übergehen. Die genauere Unters. ergab folgende Gliederung und Zus. der Christobaler Gesteine. A. Hornblendeandesit (Ergufsform). In grauer dichter, aus Plagioklas und Hornblendekryställchen, etwas Chlorit, Calcit u. glasiger Basis bestehender Grundmasse liegen gröfsere Plagioklase u. dünne Hornblendeprismen. In einer mehr dem Dioritporphyrit ähnelnden Ausbildung enthält die Grundmasse viel Chlorit u. Epidot; wird sie geradezu reich an diesen Zersetzungsprodukten, welche sich auch auf Rissen u. Spalten der Plagioklase ansiedeln, dann wird der Andesit zu einem Propylit. Die Tiefenform des Hornblendeandesites ist ein körniger, echter Diorit, der reich an Plagioklas ist und eine stark pleochroitische, grüne (c = olivgrün, b = bräunlichgrün, a = blafs weingelb) Hornblende führt. An Einschlüssen ist der Plagioklas reich, die vorwiegend primäre Magnetitkörnchen, seltene Zirkone u. sekundärer Epidot sind. — B. Augitführender Hornblendeandesit (als Ergufsgestein) mit Augit hauptsächlich nur in der Grundmasse, in der propylitischen Fazies mit mehr Augit u. reichlichen Neubildungen von Chlorit, Epidot u. Calcit. Die entsprechende Tiefenfazies fehlt, ebenso für den im Gebiete noch nachgewiesenen Hypersthenaugitandesit. Nach seinem Aufbaue, bei welchem, wie bemerkt, noch Tuffe eine wesentliche Rolle spielen, erinnert das Gebiet an jenes des Comstock-Lode im Washoe-Distrikte, wo auch Hornblende- u. Hypersthenandesite in so engem Zusammenhange mit Propyliten (Grünsteinen) stehen, dafs eine Alterstrennung beider nicht möglich ist, wo auch die Propylite wie im chilenischen Gebiete als die Erzbringer gelten müssen, wo endlich Übergänge von Propyliten in Diorite nachzuweisen sind. (Tsch. **12**. 143—55.) Sauer.

A. Pelikan, *Ein neues Cordieritgestein vom Mte. Doja in der Adamellogruppe.* Das aus dem Kontakthofe des Tonalites stammende, den Triaskomplexen bankförmig eingeschaltete Gestein ist schon von Suess gesehen u. von diesem (Antlitz der Erde I. 318) irrtümlicher Weise als braunroter Porphyr bezeichnet worden; doch gleicht es kaum einem solchen, vielmehr äufserlich schon einem Kontakthornfels, wie das auch die mikroskopische Unters. bestätigt. Die dichte M. besteht aus winzigsten Biotitschüppchen, Quarz, Feldspat (Orthoklas u. Plagioklas), Rutil u. Turmalinmikrolithen;

derselben sind gleich porphyrischen Einsprenglingen kaum hirsekorngroſse, hexagonal begrenzte Drillingskrystalle von Cordierit einverleibt, welche von zahllosen Einschlüssen von Biotit, Rutil, Turmalin u. Muskovit dicht erfüllt sind. — Wesentlich beeinträchtigt wird der Wert vorstehender Unters. dadurch, daſs der Vf. nicht in der Lage war, Angaben über die Beschaffenheit der das Gestein umgebenden Triaskalke, seine Entfernung von dem Eruptivstocke und seine mutmaſsliche Abstammung zu machen. Was die habituelle Übereinstimmung der Cordierite mit jenen der Knotenthonschiefer betrifft, so ist das eine Erscheinung, die verbreiteter u. bekannter ist, als der Vf. glaubt (z. B. haben sich die Knoten vieler sächs. Thonschiefer in der Lausitz, der Meiſsner Gegend u. im Vogtlande als mit Einschlüssen dicht erfüllte Cordierite herausgestellt, d. Red.). Eine durch R. v. ZEYNEK ausgeführte Bauschanalyse des Cordierithornfels ergab folgende Zus.:

SiO_2 u. (TiO_2)	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O
56,87	20,86	2,65	4,54	1,29	3,15	7,48	0,90	2,36

Hieraus berechnet der Vf. folgende prozentuale Zus. nach Hauptbestandteilen: 18% Cordierit, 30% Orthoklas, 13% Plagioklas, 20% Glimmer. In den Rest teilen sich Quarz, Rutil, Turmalin. Eine derartige Berechnung stellt selbstverständlich nur einen rohen Näherungswert dar. (Tsch. **12**. 156—66. Wien. Mineralog. Institut. Mai 1891.) SAUER.

J. E. Hibsch, *Gangförmiges Auftreten von Nephelindolerit in der Umgebung des Schreckensteines im böhmischen Mittelgebirge.* Nephelindolerite sind, so gut man deren Zus. durch mkr. Unters. kennt, doch hinsichtlich ihrer geologischen Erscheinungsform weniger gut gekannt. Hier macht nun der Vf. auf einen eigentümlicher Weise gangartig auftretenden Nephelindolerit aufmerksam, der den dichten Basalt in zahlreichen schmalen, 5—10 cm mächtigen Gängen durchsetzt. Ja z. T. löst sich hier der Gangdolerit in einen Schwarm schmalster, kaum Zentimeter starker Trümer auf. In solchen tritt Augit zurück und Apatit in langen Nadeln hinzu. Die vom Dolerit erfüllten Räume stellen wahrscheinlich unmittelbar nach Verfestigung des Basaltes (vielleicht durch Schwindung) entstandene Klüfte dar. Hierfür sprechen die freien aus der Basaltmasse in den Doleritraum ragenden Krystallenden des Augites. Eine gewisse Analogie in Struktur und Erscheinungsform hat dieser Dolerit mit den alten Pegmatitgängen (doch liegt das Unterscheidende darin, daſs die echten Pegmatite nicht innerhalb von Erguſsgesteinsmassen aufzutreten pflegen, sondern vorwiegend den Tiefgesteinen angehören.) (Tsch. **12**. 167—68. Mai 1891.) SAUER.

C. v. John, *Chemische Untersuchung eines Mineralwassers vom Gaisberg bei Salzburg.* Die Soole tritt aus den Gosauschichten (mittlerer Kreide) hervor mit einer Mächtigkeit von 7000 l pro Tag. Zus. in 10 000 Gewichtstln. W.:

NaCl	$CaCl_2$	$MgCl_2$	NaJ	NaBr	$FeCl_2$	Al_2O_3	SiO_2	Summe
356,935	70,352	40,659	0,089	0,062	0,196	0,016	0,199	468,508

D. = 1,03093. Sonach ist d. W. eine schwache, relativ viel Chlorcalcium und Chlormagnesium haltende Soole, für welche noch ein beträchtlicher Gehalt an J und Br charakteristisch ist. (VWi. 1891. 224—26. [31/7.*].) SAUER.

Technische Chemie.

A. E. Haswell u. **A. G. Haswell**, *Galvanische Bronzierung von Eisen u. Stahl.* Die polierten Gegenstände von Eisen u. Stahl werden durch Elektrolyse mit einem Überzuge von Bleisuperoxyd als Schutzmittel gegen Rost bekleidet. Sie werden zu diesem Zweck mit dem + Pole eines Stromerzeugers verbunden u. ein Bad gehängt,

welches aus 20 t Ammoniumnitrat, 8 t Bleinitrat u. 1000 t W. besteht. Die passendste Stromstärke ist 0,2—0,3 Ampère. (Prometheus. 1891. Nr. 68; BJGw. **23**. 373.) Arendt.

Alexander Herzfeld u. **U. Paetow**, *Anwendbarkeit der Fluorverbb. zur Verhinderung der Invertzuckerbildung in Zuckersirupen.* Die Erfolge, welche durch Anwendung von Fluoriden in der Spiritusbrennerei erzielt worden sind, erklären sich durch die Beeinträchtigung, welche die Thätigkeit der Hefe störenden Spaltpilze dadurch erleidet. Da dieselben Spaltpilze als eine Hauptursache der Invertzuckerbild. in Zuckersirupen anzusehen sind, so lag es nahe, zu prüfen, ob Fluorverbb. auch die Inversion zu hemmen vermögen. Als Resultat der angestellten Verss. ergab sich, daſs wahrscheinlich durch geringen Zusatz von Fluorverbb. sich die Inversion der reineren Sirupe, insbesondere also derjenigen der Kandisfabriken wesentlich wird einschränken lassen. Dagegen lieſs sich bei Melasse durch keine der angewandten Fluorverbb. eine nennenswerte Hemmung der Inversion erzielen. (ZRüb. 1891. 678 bis 683. August.) Sachsse.

Alexander Herzfeld u. **G. Wehrspann**, *Ursache des Rückganges der Alkalität, sowie die Entfärbung geschwefelter Säfte während der Verdampfung.* Aus der Praxis wird mitgeteilt, daſs die bleichende Wirkung der schwefligen Säure häufig erst während des Verdampfens im Mehrkörperapparate eintrete u. davon abzuhängen scheine, daſs eine gewisse Menge Kalk im Safte noch vorhanden sei. Man hat daraus geschlossen, daſs der schwefligsaure Kalk selbst eine bleichende Wirkung bei längerer Berührung mit dem Safte auszuüben vermöge, welche den schwefligsauren Alkalien nicht zukommt. Um die Richtigkeit dieser wenig wahrscheinlichen Hypothese zu prüfen, stellten Vff. einige Verss. an, aus denen man schlieſsen muſs, daſs dem schwefligsauren Kalk die ihm zugeschriebene bleichende Wirk. während des Verdampfprozesses nicht zukomme. Derselbe setzt sich aber dabei zum Teil zu unl. kohlensaurem Kalk u. schwefligsaurem Natron um, u. bewirkt dadurch, daſs Dicksaft von weit geringerer Alkalität erhalten wird, als bei Abwesenheit von Kalksalzen. Da aber neutrale oder sehr schwach alkal. Säfte wegen des bekannten Verhaltens der Farbstoffe des Saftes heller erscheinen als stärker alkalische, so werden kalkhaltige geschwefelte Säfte auch immer hellere Füllmassen geben als kalkfreie. Es kommt dabei jedoch keinesfalls eine bleichende Wirkung der SO_2 in Betracht, sondern nur die erwähnte Alkalität vermindernde während des Verdampfprozesses, insofern bei Ggw. kohlensauren Alkalis dieses durch den schwefligsauren Kalk zerlegt wird zu neutral reagierendem schwefligsauren Alkali u. unl. kohlens. Kalk. Die Anwesenheit der Kalksalze überhaupt (anorganische u. organische) bringt die bis jetzt wohl kaum beachtete groſse Gefahr mit sich, infolge der gedachten Umsetzung vollständig neutrale oder doch ganz schwache alkalische Dicksäfte zu erhalten, welche wegen der geringen Karamelbildung während der Verdampfung u. der damit zusammenhängenden Säurebildung sehr leicht sauer werden können u. alsdann Invertzucker aufweisen. (ZRüb. 1891. 683—84. August.) Sachsse.

Bemerkungen zum Hefelüftungsverfahren. Das neue Verfahren bietet dem alten gegenüber so groſse Vorteile, daſs binnen kurzem die Mehrzahl der Preſshefefabrikanten dazu übergehen muſs. Man erzielt häufig Erträge von 30% Hefe oder mehr, u. kann bei gutem Materiale wohl auf 27—28% reiner Hefe im Durchschnitte rechnen, während bei dem alten Verfahren Fabriken, die eine Jahresausbeute von 13% reiner Hefe aufzuweisen haben, eine Seltenheit sind. Das Verfahren ist dadurch charakterisiert, daſs statt mit treberhaltiger Maische mit klarer, treberfreier Würze gearbeitet wird, die man während der Gärung geeignet ventiliert. Während man früher nur einen Teil der Hefe gewann, der an die Oberfläche der Maische trat u. abgeschöpft wurde, wird bei dem neuen Verfahren die gesamte Hefe gewonnen, dadurch, daſs man die vergorene Würze auf flache Schiffe bringt, wo die Hefe sich

absetzt oder sie durch Zentrifugen von der Hefe trennt. Die Hefe ist in ihren Eigenschaften, ihrer Haltbarkeit u. besonders in der Art ihrer Gärthätigkeit von der Brauereihefe total verschieden. Es geht bei diesem Verfahren eine aufserordentlich lebhafte Schaumbildung vor sich, die Hefe steigt nach oben u. sinkt nur nach Verbrauch aller in der Würze enthaltenen Nahrung zu Boden, ebenso wie in jeder ausgegorenen Maische sich die Hefe allmählich zu Boden setzt.

Die Herstellung der klaren Würze ist verschieden. Während auf der einen Seite die Würze in ähnlicher Art wie in der Brauerei gewonnen wird, dadurch, dafs die Maische durch einen Siebboden abgeläutert wird, wird sie bei einer anderen Modifikation durch Filterpressen abgeprefst, was die Anlage verteuert. Von Einflufs auf die Art der Klärung ist das Rohmaterial. Während man beim Abpressen der Würze Schrot von Trockenmalz, Roggen u. Mais verwendet, wird zum Abläutern gequetschtes Material verbraucht, u. zwar am vorteilhaftesten viel Grünmalz, Roggen oder auch Mais, welch letzterer jedoch nicht Bedingung ist, während er beim Abpressen der Würze absolut notwendig ist. Es ist nicht zu leugnen, dafs eine im wesentlichen aus Grünmalz u. Roggen zusammengesetzte (stickstoffreiche) Nährlsg. im Durchschnitte mehr u. gärkräftigere Hefe giebt, als eine Würze, die aus Darrmalz, Roggen u. viel Mais verfertigt ist. Im übrigen sind die Prodd. der verschiedenen Modifikationen an Haltbarkeit u. Farbe gleich gut. Dafs das Lüftungsverfahren den bis jetzt zur Hefefabrikation unumgänglich nötigen Roggen fast gänzlich überflüssig macht, ist wegen der steigenden Preise des Roggens ein weiterer Vorteil. Es ist nicht zu bestreiten, dafs sich der Geschmack des Spiritus, der bei dem Lüftungsverfahren gewonnen wird, etwas verändert. Der Grund mag sein, dafs sämtliche Hefe aus der Würze entfernt wird, oder eine fast klare Fl., die in ihrer Zus. mit Hefewasser manche Ähnlichkeit hat, zum Abbrennen kommt, u. dafs so der Spiritus die Nebenprodukte der Gärung, welche zum grofsen Teil den Geschmack des Branntweines bedingen, nicht Gelegenheit hat, aufzunehmen. (JSp. **14.** 246—47. 19/8.) Sachsse.

Ad. Targioni-Tozzetti und **G. Del Guercio**, *Widerstandsfähigkeit junger Rebstöcke gegen die Wirkung verschiedener insektentötender Mischungen.* Die für die Desinfektion der grünen Tle. der Rebe am meisten vorzuziehenden Mittel sind Petroleum und Schwefelkohlenstoff, dann folgen Nitrobzl. und Bzl. Ausgeschlossen sind Carbolsäure und schweres Teeröl. Diese Substanzen kamen zur Verwendung in emulsionsartiger Mischung mit weicher Seife oder mit alkoh. Seifenlsg. Z. B. wurden gemischt 50 ccm Petroleum, 10 g weiche Seife u. 940 ccm W. oder 60 ccm Petroleum, 10 ccm alkoh. Seifenlsg. und 940 ccm W. Andere Lsgg. des insektentötenden Mittels enthielten weniger als 5% der eigentlichen aktiven Substanz. Als unschädlich für den Weinstock erwiesen sich folgende Emulsionen:

von Seife mit Petroleum v.	2—0,5%		v. alkoh. Seife mit Petr. v.	1,2—0,5 %
„ „ „ Schwefelkohl.	1—0,5 „		„ „ „ „ Schwefelk.	0,75—0,25 „
„ „ „ Nitrobenzol .	0,75—0,5 „		„ „ „ „ Nitrobzl.	0,5—0,25 „
„ „ „ Benzol . . .	0,75—0,5 „		„ „ „ „ Benzol	0,5—0,25 „

Aufserdem prüften Vff. noch die Wirkung von Knodalin und Pinosol, zwei Mittel, die im Handel vorkommen, deren Zus. aber den Vff. nicht bekannt ist. Ersteres ist in dem Verhältnis von 0,5% zu empfehlen, letzteres zu verwerfen, da es auch in grofser Verdünnung schädlich wirkt. (Staz. **20.** 561—78. Juni.) Sachsse.

Hummel, *Wirkung des Lichtes auf Farben.* Eine aus Thorpe, dem Vf., Perkin, Russell, Abney u. Stroud bestehende Kommission ist eingesetzt worden, um die Einw. des Lichtes auf alle in der Textilindustrie zur Verwendung kommenden Farbstoffe zu unters. Nachdem einige Vorarbeiten erledigt sind, wird die Kommission

jetzt daran gehen, die Einw. des Lichtes auf *rote* Farbstoffe zu studieren. (British Association. Cardiff Meeting. Section B. ChN. **64**. 119.) BODLÄNDER.

Prud'homme, *Bleichen der Baumwolle mit Wasserstoffsuperoxyd.* Man hat den Zusatz von calcinierter Magnesia zum Wasserstoffsuperoxyd für das Bleichen der Baumwolle empfohlen, ohne eine Erklärung dafür zu geben. Nach dem Vf. beruht die Wirkung auf der Bildung eines Magnesiumsuperoxyds, welches bei 100° viel beständiger ist als das Wasserstoffsuperoxyd. Das Magnesiumsuperoxyd hat die Zus. $3Mg(OH)_2 + MgO(OH)_2$, besitzt alkal. Rk. und verliert seinen aktiven O bei 300° (vgl. GIORGIS **91**. II. 247). Das Magnesiumsuperoxyd bildet sich nicht allein bei Berührung von gebrannter MgO mit Wasserstoffsuperoxyd, sondern auch beim Lösen des Metalls in letzterem. Auch die Oxyde von Zink und Kadmium geben gleichfalls Superoxyde, z. B. $2ZnO + ZnO(OH)_2$ (vgl. KOURILOFF **91**. II. 340).

Das Wasserstoffsuperoxyd hat einen direkten Einfluſs auf die Substanzen, die man beim Bleichen entfernen will. Die Verseifung der Öle und Fette geschieht zum Teil durch die Magnesia, aber auch direkt durch das Wasserstoffsuperoxyd. Während des Kochens entwickelt sich viel CO_2, die zum Teil aus der Oxydation des Glycerins herstammt, aber auch aus Neutralfetten, die durch schwach angesäuertes Superoxyd beim Sieden mit CO_2-Entwickelung und Bildung von Fettsäuren angegriffen werden. Letztere verwandeln sich selbst wieder durch das Gemenge von Superoxyd und gebrannter Magnesia, immer unter CO_2-Entwickelung. Die Cellulose selbst hat beim Bleichen durch Superoxyd die Neigung, sich in Oxycellulose zu verwandeln, wie man an der Färbung durch basische Farbstoffe erkennt, die sich ohne Beizen auf Oxycellulose fixieren. Die Veränderung der Cellulose ist noch stärker, wenn sie vor Behandlung mit Superoxyd mercerisiert, d. h. mit konz. Natronlauge imprägniert worden ist. Die Einw. des Wasserstoffsuperoxyds auf Cellulose wird durch die Ggw. von Metalloxyden, welche als Übertragungsmittel für den aktiven Sauerstoff dienen, sehr beschleunigt. Ein mit Eisen, Chrom u. Aluminium gebeiztes Gewebe wird bei 1—2-stündigem Kochen mit Superoxyd und Magnesia an den mit Beize bedeckten Stellen stark angegriffen. Es ist daher gut, vor der Bleiche mit Superoxyd erst das Gewebe in schwache Säure zu bringen, um Oxyde oder Metallsalze aus dem Gewebe zu entfernen. Die Einw. des Wasserstoffsuperoxyds hat die gröſste Analogie mit der des Kupferoxydammoniaks, welches ebenfalls im Widerspruch mit der allgemeinen Ansicht oxydierend wirkt u. Oxycellulose bildet (vergl. **91**. II. 339). (Cr. **112**. 1374—76. [15/6.*].) SACHSSE.

E. Valenta, *Über eine neue Methode zur Erhöhung der Lichtempfindlichkeit des Asphalts.* Durch Belichtung wird Asphalt in Terpentinöl unl., u. dieses Verhalten wird zu photographischen Zwecken, namentlich für die Photozinkotypie benutzt. Nach den Unterss. von KAYSER (Nürnberg 1879) enthält syrischer Asphalt einen in A. u. Ä. unl. Bestandteil der Zus. $C_{32}H_{42}S_2$, der stärker lichtempfindlich ist als zwei andere schwefelärmere Bestandteile der Zus. $C_{32}H_{46}S$ u. $C_{64}H_{92}S_3$. Da sonach die Lichtempfindlichkeit mit dem S-Gehalte zu steigen scheint, hat der Vf. mit Erfolg versucht, andere Substanzen, z. B. Kolophonium, durch Einverleibung von S lichtempfindlich zu machen (**91**. I. 685) u. die Lichtempfindlichkeit des Asphalts auf demselben Wege zu steigern. Es gelang dies am besten, als 7—10 g S in CS_2 gelöst u. dazu 100 g Asphalt gefügt wurde; die Lsg. wird vom CS_2 durch Dest. befreit, der Rückstand unter beständigem Durcharbeiten mit einem Pistill 1 Stunde auf 100° erwärmt und darauf 5—6 Stdn. auf 180—200°, wobei die Bildung von brenzlichen Prodd. zu vermeiden ist. Durch Pulvern der M. u. Behandlung mit Ä. wird derselben ein schwefelärmerer Bestandteil entzogen. Zum Gebrauch werden 4 Tle. des trockenen geschwefelten Asphalts in 100 ccm Bzl. gelöst, u. die Lsg. wird zur Erhöhung der Lichtempfindlichkeit in offener Flasche $^1/_2$—1 Stde. dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt. Mit der Lösung werden die Metallplatten bestrichen; nach der

10 Min. dauernden Belichtung der Platten werden dieselben mit säurefreiem, rektifizierten französischem oder österreichischem Terpentinöl entwickelt, mit Wasser abgespült u. dem direkten Sonnenlicht zur Härtung des Bildes ausgesetzt; ungarisches oder russisches Terpentinöl, welches für sich das Asphaltbild angreift, kann zur Beschleunigung der Entwickelung zugesetzt werden, Zusatz von Lg., Benzin oder Baumöl verzögert die Entwickelung.

Die Aufnahme des S durch den Asphalt erfolgt, wie die Untersuchung der Absorptionsspektren ergab, wahrscheinlich so, dafs zuerst aus dem schwefelärmsten Bestandteil des Asphalts der Körper von der Zus. $C_{64}H_{92}S_2$ durch direkte Addition von S hervorgeht. Bei höherer Temperatur verwandelt sich dieser unter Entwickelung von H_2S nach der Gleichung:

$$C_{64}H_{92}S_2 + 5S = 2C_{32}H_{42}S_2 + 4H_2S$$

in den schwefelreichsten Bestandteil des natürlichen Asphalts, welcher aber seinerseits noch S aufzunehmen im stande ist u. dadurch noch lichtempfindlicher wird als der nach KAYSER aus Asphalt durch Behandlung mit A. und Ä. erhaltene; die Empfindlichkeit ist $1^1/_2$-mal so grofs. Die Ursache des Unlöslichwerdens des natürlichen oder des sulfurierten Asphalts scheint in einer gemeinsamen Wirkung von Licht und Luftsauerstoff zu liegen, da das im Vakuum oder in einer Wasserstoffatmosphäre belichteter Asphalt nicht in Terpentinöl unlöslich wird. Zwei mittels sulfurierten Asphaltes hergestellte Photozinkotypien sind der Arbeit beigegeben. (PhotC. 1891; Sep. v. Vf. Wien.) BODLÄNDER.

Victor Meyer, *Beobachtungen am Dynamit.* Nach den Unterss. von ABEL wird ein Explosivkörper nicht durch die Detonation jedes beliebigen anderen, sondern nur durch die von bestimmten Explosivkörpern zur Explosion gebracht. Danach könnte es scheinen, dafs die Explosionswellen verschiedener Explosivkörper gleichsam aufeinander abgestimmt sein müssen, um von dem einen auf den anderen übertragen zu werden, u. dafs jeder Explosivkörper für sich selbst der beste Explosionserreger sein müsse. Der Vf. hat aber bei einem *Vorlesungsversuch* beobachtet, dafs durch die Entflammung des Zündhütchens ein Teil des Dynamits zur Explosion kam, ein anderer Teil sich nicht entzündete, sondern aus dem Bohrloche geschleudert wurde; diese Erscheinung steht im Widerspruche mit der Theorie der gegenseitigen Abstimmung der Explosivstoffe. (A. **264**. 127—29. Heidelberg.) BODLÄNDER.

Ad. Jolles u. **F. Wallenstein**, *Über Bleichversuche an tierischen Fetten, speziell an Rindstalg, Margarine und Schweinefett.* Die Verss. erstreckten sich auf 1. Bleichung durch Absorption des Farbstoffes mit Spodium, Tierkohle, Thon, Blutlaugensalzrückständen; 2. durch Reduktion des Farbstoffes mit SO_2, Magnesiumpulver und Wasserdämpfen, Fe u. HCl; 3. durch Oxydation mit BaO_2, H_2O_2, O_3, $KMnO_4$, Cl u. Chlorkalk; 4. durch Unlöslichmachen des Farbstoffes u. Fällung desselben durch Zusätze. Die sogen. Selbstbleiche ist eine Oxydation durch den Sauerstoff der Luft u. vollzieht sich am besten bei 150° C. Leider wird aber hierbei das Fett ranzig. Die Bleichung durch Reduktion führt niemals zum Ziele, wogegen sie durch Absorption u. Oxydation gelingt. Was von der Reduktion gesagt ist, gilt auch für die Gruppe 4. Die Bleiche durch Absorptionsmittel, besonders Kohle, geht schnell vor sich u. ist billig, da das Bleichpulver regeneriert werden kann. Das Fett wird in einem Kessel oder Bottich geschmolzen, mit Tierkohle bei 60—110° 5 Minuten lang durchgerührt u. dann filtriert. Von Oxydationsmitteln empfiehlt sich das Kaliumpermanganat am meisten; 25 g davon genügen, um 100 kg Fett zu bleichen. Man löst 10 g gepulvertes $KMnO_4$ in 0,5 l W. auf, verdünnt mit 10 g konz. H_2SO_4 in 0,5 l W. gel. u. mischt 40 kg Fett hinzu; das Ganze wird kräftig geschüttelt, absitzen gelassen u. von dem braunen Schlamme getrennt. Wo noch Spuren von MnO_2 im Fette ver-

bleiben, lassen sich diese durch SO_2 wieder entfernen. (ZNH. **5.** 134—36. 161—65. Wien.) PROSKAUER.

J. König, *Verfälschung von Wagenschmiere.* Verf. veröffentlicht die Unters. einer als Muster eingesandten u. einer danach gelieferten Wagenschmiere:

	Mineralöl	Fettes Öl	Asche	Kalk	H_2SO_4
Muster	75,80%	19,32%	4,88%	2,47%	0,18%
Eingesandte Ware .	55,03 „	16,01 „	28,96 „	12,49 „	14,84 „.

Im Muster bestanden die Mineralsubstanzen aus Calciumcarbonat, in der Ware dagegen aus Gips. (Landw. Ztg. f. Westfalen; ZNH. **5.** 137—38. Juli.) PROSK.

E. Valenta, *Künstlicher Asphalt.* Schm. man Kolophonium und trägt in die geschm. M. S ein, so l. sich das Harz zu einer kl. M. auf, die beim Erhitzen auf 180° Gasentw. zeigt, sich bräunt und bei steigender Temperatur immer gröfsere Mengen H_2S entwickelt. Bei 250° wird die Gasentw. gleichmäfsig, die M. wird endlich tiefbraunschwarz, und die Gasentw. hört auf. Das zurückbleibende S-haltige und perlartige, fast schwarze Harz hat grofse Ähnlichkeit mit syrischem Asphalt; es ist unl. in A., sehr ll. in Bzl. u. Chlf. Die Bzllsg. ist braun und hinterläfst, in dünnen Schichten auf Glas ausgegossen, beim Eintrocknen eine auffallend lichtempfindliche Lackschicht, ähnlich wie syrischer Asphalt, der in der Photographie zu heliographischen Metallätzungen verwendet wird. (Centr.-Org. f. Warenkunde u. Technol. **1.** 19; ChZ. **15.** Rep. 211.) HEFELMANN.

E. Valenta, *Über das Chutâmaharz.* Unter dem Namen Chutâma wird aus Mexiko ein Harz unbekannten botanischen Ursprungs eingeführt, das von den Eingeborenen an Stelle von Asphalt verwendet wird. Es hat schwarzbraune Farbe, pechartige Konsistenz u. enthält 65—75% in 95%-igem A. l. Bestandteile, während Gummi u. verschiedene organische u. unorganische Verunreinigungen zurückbleiben. D^{15}. ist 1,2577, der Aschengehalt ist 2—5%. Durch Schmelzen mit Ätzkali entsteht Protokatechusäure. Durch CS_2 läfst sich der in A. l. Bestandteil des Harzes, in welchem auch Gerbsäure enthalten ist, in einen darin l. u. einen unl. Bestandteil zerlegen. Der erstere, *α-Harz* genannt, überwiegt an Menge u. ist eine gelbbraune glasige M., ll. in A. u. CS_2, Eg., Chlf., Bzl. etc. Kalilauge verseift das Harz zl., die Verseifungszahl ist 171—175, die Jodzahl 48, die Zus. 74,79% C, 9,07% H, 16,14% O; die Methoxylbestimmung ergab ein negatives Resultat. Das in CS_2 unl. *β-Harz* ist eine braune, kolophoniumartige M., die ll. in A., Ä., Amylalkohol und Chlf., wl. in Bzl., Toluol u. Xylol, unl. in CS_2 ist. Kalilauge verseift das Harz, doch konnte die Verseifungszahl wegen der dunklen Farbe der alkoh. Lösung nicht genau bestimmt werden. Die Jodzahl ist 68,8, die Zusammens. 67,09% C, 7,17% H, 25,74% O. (Centralorg. für Warenkunde und Technologie. 1891. Heft 6. Sep. vom Vf. Wien.) BODLÄNDER.

S. Bein, *Die Einwirkung von Kochsalz als Konservierungsmittel auf das Eigelb des Handels.* NaCl wirkt mit der Zeit auf die das Rohfett des Eies bildenden Bestandtle. derart ein, dafs ein Teil derselben nicht mehr in Lsg. geht. Mit NaCl versetztes Eigelb zeigte nach mehrmonatlichem Lagern fast 10% weniger Rohfett als mit Salicylsäure oder ähnlichen Konservierungsmitteln behandeltes. Bei längerem Lagern wird ein Teil des Rohfettes ausgesalzen, wodurch ein solches Fafseigelb minderwertig wird, indem nur das um den ausgesalzenen Teil verminderte Eieröl bei der Verwendung des Fafseigelbes wirksam wird. (Centr.-Org. f. Warenkunde und Technol. **1.** 21; ChZ. **15.** Rep. 211.) HEFELMANN.

Patente.

E. Täuber, Berlin. *Darstellung von Diamidocarbazol und Diamidodimethylcarbazol.* Das in den Ber. d. D. chem. Ges. **23**. 797 beschriebene Diamidobenzidin geht durch Erhitzen mit Mineralsäuren unter Druck unter Ammoniakabspaltung in ein Diamidocarbazol über. Dasselbe liefert Azofarbstoffe, welche Baumwolle kräftig färben. In analoger Weise erhält man aus Diamido-o-Tolidin ein Diamidodimethylcarbazol.

Das Diamidocarbazol krystallisiert aus Sprit in silberglänzenden, flachen Nadeln; einen scharfen Schmelzpunkt besitzt die Base nicht, ca. 230°; charakteristisch ist das selbst in siedendem W. äufserst schwer lösliche Sulfat. Das Diamidodimethylcarbazol bildet ein in feinen, weifsen Nadeln krystallisierendes, salzsaures u. ein ähnliches schwefelsaures Salz; das letztere ist in W. wesentlich leichter löslich als das Diamidocarbazolsulfat. Die Base krystallisiert aus A.; F. ca. 280°. (Pbl. **12**. 664. DRP. 58165. 2/11. 90.)

W. W. Staveley, Pontrefract. *Verbesserungen in der Behandlung von rohen Hohöfen- oder Koksofenölen und Anwendung der so erhaltenen Öle zum Anreichern von Leuchtgas.* Durch Destillation aus gufseisernen, mit Kolonnen versehenen Apparaten kann aus dem Rohöle, das sich aus den Gasen der Hoh- u. Koksöfen absetzt, ein bei 220—250° übergehendes Produkt erhalten werden, das 50% Phenole, 47% „leichte Paraffinöle u. Basen“ u. 3% W. enthält. Bei der „destruktiven Destillation“ giebt dieses Prod. ein Öl, das reich an Benzol, Toluol etc. ist, u. dieses erhöht die Leuchtkraft von Kohlengas u. macht Wassergas leuchtend, wenn es durch komprimiertes Gas als Sirup in eine erhitzte Retorte geworfen wird, durch die die Gase hindurchstreichen. (EP. 11195. 18/7. 90; JSI. **10**. 630—31.) Bodl.

The Great Western Aluminium Smelting and Refining Comp. Incorporated, Denver, Color., V. St. A. *Darstellung von Aluminium.* Zur Herstellung von Aluminium aus den Fluorverbb. desselben werden letztere im geschmolzenen Zustande auf ein Bad von gleichfalls geschmolzenem, reinem Aluminium abgelassen. Die Reduktion derselben soll dann durch eine Verb. von Silicium oder Bor mit Schwefel oder Stickstoff oder mit Wasserstoff oder einem Kohlenwasserstoffe bewirkt werden. (Pbl. **12**. 669. DRP. 57369. 4/9. 89.)

Baron A. W. S. Van Oldruitenborgh, Lüttich, *Darstellung von Aluminium durch Zink.* Natürliche oder künstliche Thonerdeverbb. sollen durch flüssiges Zink reduziert werden. Zu diesem Zwecke werden die betreffenden Stoffe zunächst geglüht, sodann nach dem Vermischen mit Alkali- oder Erdalkalisulfaten oder -Carbonaten gebrannt, um sie zusammenzubacken, u. dann in ein Bad von geschmolzenem Zink eingerührt. Aus der erhaltenen Zinkaluminiumlegierung soll dann durch Dest. des Zinkes Aluminium erhalten werden. Silicium, Mangan und Eisen, welche dem Aluminium in der Regel beigemengt sind, will Erfinder zwischen 800 u. 2000° C. oxydieren, während das Aluminium unverändert bleiben soll. (Pbl. **12**. 669. DRP. 57807. 6/5. 90.)

Th. Lange, Brieg, und **B. Kosmann**, Breslau, *Elektrolytische Gewinnung von metallischem Zink aus Sulfitlösungen.* Zinksulfit, welches durch Einleiten von Röstgasen in eine Mischung von W. u. gerösteten Zinkerzen gebildet werden kann, wird behufs gleichzeitiger Gewinnung von metallischem Zink und Schwefelsäure durch den elektrischen Strom in bekannter Weise zersetzt. (Pbl. **12**. 669. DRP. 57761. 24/5. 90.)

A. Mac Dougall, Southport, *Wiedergewinnung von Zinn aus verzinntem Blech, wobei Zinnweis als Nebenprodukt gewonnen wird.* Das Blech wird in eine alkal. Lsg. von Bleiglätte getaucht, wobei das Zinn in Lsg. geht und sich Blei auf dem Blech niederschlägt. Nach Erschöpfung der Bleilösung wird das Zinn daraus durch Zink oder Eisen gefällt u. das Zink durch Einleiten von CO_2 als Zinkweifs wiedergewonnen. (EP. 10783. 11/7. 90; JSI. **10**. 645.) Bodl.

Schlufs der Redaktion: den 30. Sept. 1891.

Chemisches Central-Blatt.

1891 Band II. No. 17. 21. Oktober.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Franz Exner, *Elektrochemische Untersuchungen.* Vf. hält an der Richtigkeit der THOMSON'schen Regel fest, wonach die chemische Energie frei verwandelbar, u. die elektromotorische Kraft eines galvanischen Elementes demgemäfs aus der Wärmetönung der in ihm sich abspielenden chemischen Prozesse zu berechnen wäre, indem er die Ansicht ausspricht, dafs der thermische Effekt einer Reaktion das Äquivalent des Ausgleiches der elektrischen Energie, also gleichsam JOULE'sche Wärme sei. (Bekanntlich ist durch die theoretischen Forschungen von GIBBS, HELMHOLTZ, VAN'T HOFF u. a., sowie durch die experimentellen Unterss. von BRAUN, JAHN u. a. längst die Unrichtigkeit der THOMSON'schen Regel festgestellt. D. Ref.)

Der experimentelle Teil dieser Arbeit enthält Mitteilungen über die Gröfse der Potentialdifferenzen zwischen Metallen u. Wasser, den wss. Lsgg. von Halogenen u. Halogenwasserstoffen, speziell in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration, welche Vf. nach der Methode der Tropfelektroden bestimmen zu können glaubt. (MCh. **12**. 276—303. Wien.) NERNST.

Daniel Berthelot, *Neutralisation von Säuren und Basen nach der Methode der elektrischen Leitfähigkeiten.* Vf. hat mittels der kapillarelektrometrischen Methode die Leitfähigkeit von Lsgg. unters., welche durch successiven Zusatz von Säuren zu Basen u. umgekehrt entstehen; das Aussehen der Kurven, welche die Abhängigkeit des Leitungsvermögens vom Mengenverhältnisse der beiden reagierenden Stoffe darstellen, variiert aufserordentlich mit der Stärke der Säuren u. Basen. Es wurde auf diese Weise der Neutralisationsvorgang beim Zusatze von Salzsäure, Essigsäure und Phenol zu Kali, Ammoniak u. Anilin untersucht; es zeigten diese drei Säuren u. Basen ein ganz entsprechendes Verhalten, indem beim Zusatze von z. B. Essigsäure zu Kali sich analoge Resultate ergaben, wie beim Zusatze von Salzsäure zu Ammoniak. Aufserdem wurde das Verhalten der hydroxylierten Benzoësäuren untersucht, welche gleichzeitig ein Phenyl- und ein Säurewasserstoffatom besitzen, und eine gegenseitige Beeinflussung des Verhaltens beider Atome je nach ihrer relativen Stellung in den drei verschiedenen Isomeren nachgewiesen. (Die experimentellen Resultate dieser Arbeit sind übrigens in Deutschland grofsenteils nicht neu. D. Ref.)

Vf. gelangt zu folgenden theoretischen Ergebnissen: Kali als starke Base liefert mit Salzsäure, Essigsäure u. Phenol Verbb., die sich wie stabile, d. h. durch das W. nicht hydrolytisch gespaltene Salze verhalten; dasselbe findet beim Vermischen von Ammoniak mit Salzsäure u. Essigsäure statt; Ammoniak u. Phenol liefern eine zum grofsen Teile durch das W. gespaltene Verb.; Anilin u. Salzsäure liefern ein stabiles, Anilin und Essigsäure ein instabiles Salz; Anilin und Phenol reagieren überhaupt nicht merklich mit einander. (An. [6.] **24**. 5—45; im Auszuge Cr. **113**. 261—63. [3/8.*] Paris.) NERNST.

F. Wald, *Der Energieinhalt und seine Rolle in der Chemie und Physik. Bemerkungen zum gleichnamigen Aufsatze des Herrn Wilhelm Meyerhoffer.* Verfasser wendet sich gegen die Ansicht MEYERHOFFER's (**91**. I. 404), welcher Wärme und Arbeit als in jeder Beziehung gleichwertig betrachten wollte. (ZP. **8**. 272—77. 11/8. Kladno.) NERNST.

Spencer Umfreville Pickering, *Zur Frage, ob in Lösungen Association oder Dissociation stattfindet.* Schwefelsäure u. W. rufen, wie schon Rüdorff beobachtete, in Eisessig gelöst eine geringere Gefrierdepression hervor, als es W. allein thut, so daſs durch Hinzufügen von Schwefelsäure zu verdünnter Essigsäure der Gefrierpunkt erhöht wird. Vf. teilt eine Anzahl diesbezüglicher Beobachtungen mit; ähnlich verhalten sich Salzsäure, Phosphorsäure u. Calciumchlorid. W. u. A. beeinflussen sich hingegen in Essigsäurelsg. nicht wesentlich. A. u. Calciumchlorid oder Calciumnitrat rufen zusammen in wss. Lösung eine kleinere Gefrierdepression hervor als für sich allein; Vf. hat auſserdem noch eine Anzahl Substanzen in ähnlicher Weise unters. Wegen der theoretischen Spekulationen, die Vf. daran knüpft, siehe das Original. (B. **24**. 1579—91.) Nernst.

A. Potilitzin, *Übersättigte Lösungen.* Vf. teilt folgende Sätze mit, die er aus später mitzuteilenden ausführlicheren Unterss. gezogen hat. 1. Übersättigte Lösungen können sich nur mit Substanzen bilden, welche unter den Bedingungen des Vers. in mehreren krystallinischen, nicht isomorphen Formen bestehen können, wie Schwefel, $NaClO_3$ etc., oder welche mehrere Hydrate bilden können. 2. Alle Modifikationen desselben Körpers, oder alle Hydrate, die ihren eigenen Lösungskoeffizienten haben, verhalten sich in der Lsg., wie Körper die auf einander chemisch wirken. Die Lsg. des Gemenges dieser Modifikationen derselben Substanz, die auf einander wirken können, und die sich im Zustande labilen Gleichgewichtes befinden, ist eine übersättigte Lsg. dieser Substanz. Eine übersättigte Lsg. von Schwefel oder von Na-Perchlorat, $NaClO_4$, ist eine gesättigte oder selbst nicht gesättigte Lsg. von jeder der Modifikationen oder jedem der Hydrate, von welchen Vf. früher (**90**. I. 570) die Löslichkeit bestimmt hat. Die Erscheinung der Übersättigung ist somit eine Erscheinung der Desaggregation einer Substanz in mehrere Modifikationen oder Hydrate, welche sich unter einander im labilen Gleichgewichte befinden. (BPar. [3.] **6**. 213. [24/7.*].) Sachsse.

Organische Chemie.

Paul Henry, *Direkte Synthese der primären Alkohole.* Die höheren Alkohole entstehen aus dem Methylalkohol $CH_3.OH$ durch Substitution der Wasserstoffatome des Methyls durch KW-stoffe. Vf. hat diese Synthese dadurch realisiert, daſs er auf die Monochlormethyläther $CH_2Cl.OCH_3$ u. $CH_2Cl.OC_2H_5$ zinkorganische Verbb. einwirken lieſs. Man läſst in dieselben unter starker Abkühlung in einer CO_2-Atmosphäre die Monochloräther eintropfen, wobei ein Gemenge von Zinkchlorid u. dem neu entstandenen Ä. sich bildet, aus welchem der letztere nach Zusatz von W. abdestilliert wird. Die Rk. verläuft nach:

$$(CH_2Cl.OCH_3)_2 + Zn(C_2H_5)_2 = ZnCl_2 + 2(C_2H_5.CH_2.OCH_3).$$

Die Ausbeute ist 90—100% der theoretischen. Auſser diesem primären *Propylmethyläther* (K. 41°, D_{20}. 0,7381) wurde durch Einw. von Monochlormethyläther auf normales Zinkpropyl, $(CH_3.CH_2.CH_2)_2Zn$, der normale, primäre *Methylbutyläther*, $CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.OCH_3$ dargest., eine farblose Fl. von angenehmem Geruche, unl. in W., K. 71°, D_{20}. 0,7593. Durch Einw. von Zinkäthyl auf Monochlormethyläthyläther entstand ferner der normale *Propyläthyläther*, $C_2H_5.CH_2.OC_2H_5$, K. 63—64°, D_{20}. 0,7474 u., endlich durch Einw. von Zinkpropyl auf denselben Monochloräther der *Butyläthyläther*, $C_3H_7.CH_2.OC_2H_5$, K. 92°. Der Monochlormethyläthyläther, $CH_2Cl.OC_2H_5$, dem entsprechenden Monochlormethyläther ganz ähnlich, sd. bei 80°. Beide Äther werden leicht nach der Methode von Louis Henry erhalten, indem man gasförmige HCl auf Methylaldehyd in wss. 40%-iger Lsg. in Ggw. der entsprechenden Alkohole einwirken läſst:

$$CH_2O + CH_3OH + HCl = CH_2Cl.OCH_3 + H_2O.$$

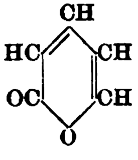
(Cr. **113**. 368—70. [7/9.*].) SACHSSE.

Rudolf Gaze, *Über einige propionsaure Salze.* Vf. stellte propionsaure Salze für die Sammlung des pharmazeutisch-chem. Instituts in schön ausgebildeten Krystallen, manche überhaupt zum ersten Male krystallisiert, dar. Diese sind: 1. *Propionsaures Calcium* in zwei verschiedenen Krystallformen: a. $(C_2H_5.COO)_2Ca + 3H_2O$, durchsichtige Nadeln, ähneln den seidenglänzenden Nadeln des essigsauren Calciums, $(CH_3.COO)_2Ca + H_2O$; b. $(C_2H_5.COO)_2Ca + H_2O$, durchsichtige, zu Drusen vereinigte Blättchen aus der Mutterlauge des Salzes a. 2. *Propionsaures Barium*, $(C_2H_5.COO)_2Ba + H_2O$, schöne Krystalle. 3. *Propionsaures Zink*, $(C_2H_5.COO)_2Zn$, weiche, durchsichtige Tafeln (nach A. RENARD Nadeln mit $1 H_2O$). 4. *Propionsaures Kupfer*, $(C_2H_5.COO)_2Cu$, große Krystalle, im auffallenden Lichte schwarz, im durchfallenden dunkelgrün. — Die Krystallisation geschah durch langsames Verdunsten der Lsgg. über Schwefelsäure. (Forts. folgt.) (Ar. **229**. 486—88. 7/9. Marburg. Pharm.-techn. Univ.-Lab.) WACHTER.

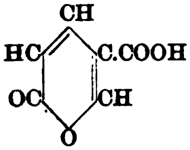
H. von Pechmann, *Spaltungsprodukte der α-Oxysäuren.* Aus älteren u. neueren Arbeiten konnte die Regel abgeleitet werden, daß α-Oxysäuren in Ameisensäure u. einen Aldehyd oder ein Keton gespalten werden können. Vf. hat die Giltigkeit dieser Regel kürzlich auch an der Citronensäure (vgl. **91**. I. 528) nachgewiesen u. hat nun auch eine ähnliche Arbeit mit der *Äpfelsäure* durchgeführt. Bei Einw. von konz. Schwefelsäure auf Äpfelsäure tritt bekanntlich CO auf, daneben erhielt WEITH (B. **10**. 1744) noch CO_2 u. Acetaldehyd. Wie die Citronensäure in Acetondicarbonsäure zerfällt, so wird hierbei die Äpfelsäure in Ameisensäure u. den Halbaldehyd der Malonsäure gespalten:

$$COOH.CHOH.CH_2.COOH = COOH.CH_2.CHO + HCOOH.$$

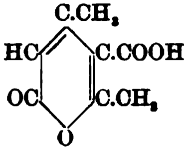
Der Halbaldehyd zerfällt dann weiter in CO_2 u. Acetaldehyd. Während aber die bei der Spaltung anderer α-Oxysäuren auftretenden Ketoverbb. die Endprodd. der Rk. sind, geht bei der Äpfelsäure der Prozeß weiter, indem der Halbaldehyd in Cumalinsäure (B. **17**. 936) verwandelt wird, wobei gleichzeitig etwas Trimesinsäure entsteht (vgl. **87**. 36. 1489). Die Bildung der Cumalinsäure muß nach dem Gesagten auf einer Kondensation des primär gebildeten Halbaldehyds der Malonsäure beruhen. Die Cumalinsäure ist nach Bildungsweise und Konstitution der Isodehydracetsäure (**84**. 168) und der Citracumalsäure (**91**. I. 572) an die Seite zu stellen. Die drei Säuren enthalten einen ungesättigten δ-Laktonring u. können als Substitutionsprodukte des einfachsten ungesättigten δ-Laktons von beistehender Form, welches aus Cumalinsäure durch CO_2-Abspaltung dargestellt werden kann und als *Cumalin* bezeichnet werden soll, aufgefaßt werden. Durch folgende Formeln werden diese Beziehungen der Cumalinsäure I, der Isodehydracetsäure (Dimethylcumalincarbonsäure) II u. der Citracumalsäure (Dimethylcumalintricarbonsäure) veranschaulicht:



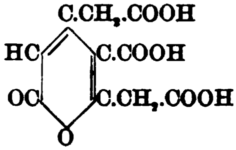
I



II



III



Als Abkömmlinge des Cumalins müssen ferner betrachtet werden die Äthoxylpyrondicarbonsäure von GUTHZEIT u. DRESSEL (Äthoxylcumalindicarbonsäure), die

Dehydracetsäure u. endlich die analoge Dehydrobenzoylessigsäure von FEIST. Eine gewisse Bedeutung besitzt das Cumalin endlich, weil es auch als Muttersubstanz des Cumarins angesehen werden mufs, zu welchem es in ähnlichen Beziehungen steht, wie das Pyridin zu Chinolin. Die Analogie des Cumalins mit dem Cumarin tritt nicht nur in den chemisch-physikalischen Eigenschaften, sondern auch in der Bildungsweise der beiden Verbb. zu Tage. Die Synthesen von Cumalinderivaten aus β-Ketosäuren u. die Synthesen von Cumarinen aus β-Ketosäuren u. Phenolen besitzen ein u. denselben Mechanismus.

Zur weiteren Begründung der vorgetragenen Auffassung der Cumalinsäure dienen nun die folgenden Thatsachen, welche sich als wichtigste Resultate aus der Unters. des Vf. ergeben: 1. Formylessigsäure (Halbaldehyd der Malonsäure) geht durch Kondensation in Cumalinsäure über. Dies folgt aus der Beobachtung, dafs der von W. WISLICENUS aus Ameisen- und Essigäther mittels Na-Alkoholats dargestellte Formylessigäther unter der Einw. von konz. Schwefelsäure Cumalinsäure liefert. Dafs in diesem Formylessigäther thatsächlich diese Verb. vorliegt, hat Vf. durch einen besonderen Versuch, nämlich durch seine Kondensation mit Resorcin zu Umbelliferon nachgewiesen. Durch diesen Vers. ist die intermediäre Bildung von Formylessigsäure bei der Darst. der Cumalinsäure aus Äpfelsäure so gut wie bewiesen. 2. Aus Cumalinsäure kann wieder Formylessigsäure regeneriert werden, welche zwar nicht als solche, sondern entweder in Form ihres Oxims, der β-Nitrosopropionsäure, $CH(NOH).CH_2.COOH$, oder eines Kondensationsproduktes der Trimesinsäure gefafst werden kann. 3. Die Cumalinsäure ist eine einbasische Säure u. gleichzeitig δ-Lakton, welches durch Aufnahme von W. in eine zweibasische Oxysäure übergehen mufs. Letztere scheint sich leicht in eine zweibasische Aldehydsäure, Formylglutakonsäure umzulagern. 4. Die Cumalinsäure liefert unter Einwirkung von Säuren oder Alkalien Spaltungsprodukte, deren Entstehung nur durch die Annahme gedeutet werden kann, dafs die Formylglutakonsäure als Zwischenprodukt auftritt u. als β-Ketosäure sofort die für diese Verbb. typischen Spaltungen erleidet. 5. Die Cumalinsäure ist die Monocarbonsäure des Cumalins, weil sie in CO_2 u. Cumalin zerlegt werden kann. Die unter 3—5 angeführten Rkk. teilt die Cumalinsäure mit der ihr homologen Isodehydracetsäure. 6. Nach Konstitution u. Eigenschaften mufs das Cumalin als die Muttersubstanz der Cumarine betrachtet werden.

Vf. wendet sich nunmehr zum experimentellen Teile. 1. *Cumalinsäure*, $C_6H_4O_4$, deren Darstellung aus Äpfelsäure beschrieben wird. Sie bildet farblose Prismen, F. 205—210° unter teilweiser Zers., sublimierbar in Form eines teilweise rosa gefärbten Anflugs. K. 218° unter 120 mm Druck. Die Säure wirkt auf ammoniakalische Silberlsg. u. FEHLING'sche Lsg. reduzierend, die frühere Angabe des Vf., dafs das Endprod. der Oxydation Fumarsäure sei, ist indes zu streichen. Die Cumalinsäure liefert mit Basen neutrale Salze, welche sich von der Säure durch Ersatz eines H-Atoms durch Metalle ableiten. *Die Salze* der Alkalien u. alkal. Erden sind in W. l., die der Schwermetalle meist unl. Alle Salze werden beim Kochen mit W. unter Bildung von Carbonat zersetzt, wobei der Geruch nach Crotonaldehyd auftritt. Die *Äther der Cumalinsäure* entstehen sowohl durch Behandlung alkoh. Säurelsgg. mit Schwefelsäure u. Chlorwasserstoff, als auch durch vorsichtiges Eintragen des Säurechlorids in wasserfreie Alkohole. *Methyläther*, $C_5H_3O_2.COOCH_3$, fest, krystallinisch, F. 73—74°, K. 250—260°. Die neutral reagierende Lsg. wird allmählich sauer. Durch Alkalien u. kohlensaure Alkalien, auch durch in W. aufgeschlämmtes Bariumcarbonat, wird der Äther gelöst, ohne dafs Verseifung einzutreten braucht. Man erhält dabei Trimesinsäure. *Äthyläther*, fest krystallinisch, F. 36°, K. 262—265°. *Cumalinsäurechlorid*, $C_5H_3O_2.COCl$, durch Einw. von Phosphorchlorid dargest., konnte nicht ganz phosphorfrei erhalten werden.

2. *Spaltungen der Cumalinsäure.* Zur Erklärung dieser Spaltungen mufs man

annehmen, daſs die Cumalinsäure zuerst unter Aufspaltung des Laktonringes durch Aufnahme von W. in die einstweilen noch hypothetische *Formylglutakonsäure* übergeht und erst letztere weiter zersetzt wird. Die bis jetzt beobachteten Spaltungen können nach ihrer Natur in zwei Gruppen eingeteilt werden. Die erste Gruppe umfaſst die Veränderungen, welche zu Derivv. der Formylessigsäure führen, u. zwar a. zur *Nitrosopropionsäure*, $CH(NOH).CH_2.COOH$, dargestellt durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Cumalinsäure in Gegenwart von Alkalien. Die Verb. schm. bei 117—118° unter plötzlichem Aufschäumen, und zers. Carbonate. Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure zerfällt sie in Hydroxylamin, CO_2 u. Acetaldehyd:

$$CH(NOH).CH_2.COOH + H_2O = NH_3O + CO_2 + CH_3.COH.$$

Durch Reduktion erhält man aus der Nitrososäure *β-Alanin*, welches in Form von *Benzolsulfon-β-alanin*, $C_6H_5.SO_2.NH.CH_2.CH_2.COOH$, dargestellt wurde. Die Verb. ist identisch mit der, welche man aus dem Alanin MULDER's (B. 9. 1903) erhalten kann. Sie krystallisiert aus W. in farblosen Blättchen oder Prismen, welche bei 111—112°, unter W. schon unter 100° schm. Die Entstehung der β-Nitrosopropionsäure aus Cumalinsäure erklärt sich am einfachsten durch die Annahme, daſs die Cumalinsäure in ihre Komponenten, nämlich in zwei Moleküle Formylessigsäure zerfällt, die sich dann mit Hydroxylamin verbinden.

Die erste Gruppe der Spaltungen der Cumalinsäure umfaſst b. die Veränderungen, welche zur Trimesinsäure führen. Der *Trimesinmonomethyläther* wird in der schon oben angedeuteten Weise durch Einw. von Alkalien, Bariumcarbonat, ja selbst von W. auf Cumalinsäuremethyläther gewonnen. Die Identifikation des Monomethyläthers geschah einerseits durch Verseifung zu Trimesinsäure, andererseits durch Überführung in den Trimethyl- u. Triäthyläther.

Zu der zweiten Gruppe der Spaltungen der Cumalinsäure gehören die, welche die Formylglutakonsäure als β-Ketosäure erleidet. Man kann annehmen, daſs die Cumalinsäure durch Sprengung des Laktonringes unter Wasseraufnahme und Umlagerung in die hypothetische Formylglutakonsäure, $COOH.CH{=}CH.CH{<}^{COH}_{COOH}$, übergeht, welche, wie sich aus der Formel ergiebt, eine β-Ketosäure ist. Als solche muſs sie die für diese Verbb. charakteristischen Spaltungen, die sog. Keton- u. die Säurespaltung erleiden. Zur Darst. der Spaltungsprodukte ist die Isolierung der Formylglutakonsäure nicht nötig, sondern man geht von der Cumalinsäure aus, wobei die Formylglutakonsäure vermutlich als Zwischenprod. auftritt, welches unter den Bedingungen seiner Entstehung unmittelbar umgestaltet wird. 1. *Ketonspaltung*. Hierbei muſs die Formylglutakonsäure in CO_2 u. Formylcrotonsäure zerfallen, wobei letztere, wie sich gezeigt hat, wieder in CO_2 u. Crotonaldehyd gespalten wird. Die Spaltung gelingt durch Kochen der Cumalinsäure mit verd. Schwefelsäure oder mit W. Der Crotonaldehyd besaſs alle Eigenschaften des gewöhnlichen u. ging in Crotonsäure über. 2. *Säurespaltung*. Hierbei entstehen Ameisensäure und Glutakonsäure, letztere mit allen den von CONRAD u. GUTHZEIT angegebenen Reaktionen. Durch Na-Amalgam wurde sie zu Glutarsäure reduziert.

Cumalin, $C_5H_4O_2$. Der Nachweis des Carboxyls in der Cumalinsäure wurde durch deren Spaltung in Cumalin und CO_2 erbracht. Der Vers. gelingt am besten durch trockne Dest. des Quecksilberoxydulsalzes. Das Cumalin ist ein farbloses Öl, mit einem an Cumarin erinnernden Geruche u. stechenden Geschmacke. Es ist im Vakuum unzers. destillierbar, unter gewöhnlichem Drucke sd. es mit geringer Zers. bei 206—209°. Durch Abkühlen in einer Kältemischung erstarrt es zu einer krystallinischen M., welche bei 5° schm. Das Cumalin unterscheidet sich von anderen fetten δ-Laktonen dadurch, daſs es ebensowenig wie die Cumalinsäure eine besondere Neigung besitzt, in wss. Lsg. in die entsprechende Oxysäure überzugehen. Alkalien

gegenüber scheint das Cumalin das typische Verhalten der Laktone an den Tag zu legen, indem es dadurch in eine einbasische Oxysäure verwandelt wird, welche wahrscheinlich spontan in eine Aldehydsäure, die Formylcrotonsäure, übergeht. Letztere wird dann ebenso wie bei ihrer Entstehung aus Cumalinsäure durch CO_2-Abspaltung u. Umlagerung in gewöhnliches Crotonaldehyd verwandelt. (A. **264.** 261—309. 21/7. München. Lab. d. Akad. d. Wissensch.) SACHSSE.

Alfred H. Allen, *Über die Konstitution des Butterfettes.* Nach der Theorie von J. A. WANKLYN u. W. FOX (ChN. **48.** 49.) sind die natürlichen Fette Gemische von Äthern des Isoglycerins, $CH_3.CH_2.C(OH)_3$, oder Homologen des Isoglycerins. Letzteres soll in freiem Zustande nicht existenzfähig sein, nur in Form von Äthern, u. bei der Isolierung sofort in W. u. eine fette Säure, Propionsäure, zers. werden:

$$CH_3.CH_2.C(OH)_3 = CH_3.CH_2.COOH + H_2O.$$

Die wenigen Stützen dieser Theorie sind folgende. WANKLYN und FOX fanden, dafs bei Verseifung des Butterfettes mit unzureichenden Mengen von alkoh. KOH eine relativ grofse Menge von Äthylbutyrat gebildet werde. Im Butterfett nehmen sie ein Isoglycerin mit C_4 an, das sich in Buttersäure u. W. spaltet; die nascierende Buttersäure setze sich mit A. zu Äthylbutyrat um:

$$C_3H_7.C(OH)_3 = C_3H_7.COOH + H_2O;\ C_3H_7COOH + C_2H_5OH = C_3H_7COOC_2H_5 + H_2O.$$

Ferner erkläre die Isoglycerintheorie, warum die Bestimmung des Glycerins bei der Analyse verseifter Fette, zumal der Butter zu niedrig ausfalle. Wäre Buttersäure ein primäres Produkt der Verseifung, so müfste nach WANKLYL und FOX K-Butyrat und nicht Äthylbutyrat gebildet werden. Vf. weist darauf hin, dafs die Rk. nur bei Ggw. unzureichender Mengen von KOH in diesem Sinne verläuft und dafs nach HEHNER synthetisches Butyrin, durch Erhitzen von Buttersäure und Glycerin dargestellt, beim Erwärmen mit alkoh. KOH ebenfalls grofse Mengen von Äthylbutyrat liefert. Schon 1853 zeigte DUTTY, dafs man Äthylstearat sowohl durch Sd. von Tristearin mit Na in absol. A., u. BOUIS zeigte, dafs man denselben Körper auch durch Erh. von Tristearin mit geringen Mengen von alkoh. KOH darst. kann. Analoge Verss. DUTTY's führten zur Darst. von Amylstearat u. Amylpalmitat. Die Behauptung WANKLYN's, dafs die Glycerinfabrikanten bei der Verseifung von Fetten nur 5% Glycerin erhalten, ist längst widerlegt, da die Ausbeute 7,5—8% beträgt. HEHNER fand den Glyceringehalt der Fette zwischen 9,87 und 12,40 % variierend, was Vf. bestätigte. Die Glycerinbestimmung nach BENEDIKT und ZSIGMONDY (ChZ. **9.** 975.) lieferte Vf. stets zuverlässige Werte bei Abwesenheit von fremden Körpern, z. B. von A., welche mit alk. $KMnO_4$-Lsg. ebenfalls Oxalsäure liefern. — Verss. über die Glycerinbestimmung im Butterfett ergaben folgende Resultate: 1. Buttersäure liefert bei dem Verf. von BENEDIKT u. ZSIGMONDY keine Oxalsäure. 2. Die gefundene Menge Oxalsäure bleibt dieselbe, wenn man die Oxydation bei Ggw. oder bei Abwesenheit von Buttersäure durchführt. 3. Die gefundene Menge Oxalsäure entspr. beim Butterfett 11—12% Glyceringehalt des letzteren. 4. Die Gewichtsanalyse führt zu den nämlichen Werten. 5. Die Isoglycerintheorie entbehrt bezw. der Konstitution des Butterfettes jeglicher Begründung. (Anl. **16.** 161—67. [3/6.*] London. HEFELMANN.

A. H. Allen und **D. Homfrey**, *Über die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Acetin.* Es handelte sich darum, zu prüfen, ob Glycerylacetat, Acetin, bei Einw. unzureichender Mengen von alkoh. KOH eine bemerkenswerte Menge Essigäther liefere, ob die Rk. analog derjenigen beim Glycerylbutyrat, Butyrin, verlaufe. 1. 1 g Acetin mit 30 ccm A. u. 0,5 ccm alkoh. KOH-Lsg. (80 g im l.) destilliert, lieferten 0,708, bezw. 0,702 g Essigsäure in Form von Essigäther, anstatt 0,826 g, welche sich bei vollständiger Umwandlung in Essigäther berechnen. 2. 1,135 g Acetin mit 1 ccm Fünftelnormal-NaOH-Lsg. u. 30 ccm A. destilliert; 1 ccm Fünftelnormal-NaOH-Lsg.

wandelte 39 $^0/_0$ des Acetins in Essigäther um, 3 ccm Fünftelnormal-NaOH-Lsg. 84,4 $^0/_0$. 3. 1 g Na-Acetat (geschm.) mit 50 ccm A. destilliert, ergaben ein Destillat, das frei von Essigäther war. 4. Eine Mischung von Acetin u. geschm. Na-Acetat lieferte eine 5,20 $^0/_0$ Acetin entspr. Menge Essigäther. (Anl. **16**. 167—69.) HEFELMANN.

G. Denigès, *Darstellung von Bromoform aus Aceton.* Vf. giebt hierzu folgende Vorschrift: Man bringt in ein durch k. W. abgekühltes Gefäfs 200 ccm destilliertes W. und 100 ccm Seifensiederlauge und setzt dazu 20 ccm Brom. Nachdem sich dieses langsam aufgelöst hat, setzt man rasch u. unter Umrühren hinreichend Aceton zu, bis Entfärbung der gelben Fl. eintritt. Es bildet sich dabei eine fast farblose Schicht Bromoform, die man von der wss. Fl. trennt und mehrmals mit W. wäscht. Das Prod. ist gewöhnlich zur unmittelbaren Anwendung hinreichend rein, zur vollständigen Reinigung mufs es destilliert werden, wobei man das zwischen 148—152° Übergehende auffängt. Am bestem destilliert man unter vermindertem Drucke. Die Rk. verläuft nach der Gleichung:

$$CH_3.CO.CH_3 + 3BrONa = CBr_3H + C_2H_3NaO_2 + 2NaOH.$$

Die Ausbeute beträgt 60—70 $^0/_0$ der theoretischen, wahrscheinlich indes nur deshalb, weil die zur Herstellung der nötigen Menge Hypobromit berechnete Brommenge zum Teil Bromat liefert. Man darf das Bromoform nicht lange mit dem Hypobromit in Berührung lassen, weil es sonst langsam in Kohlenstofftetrabromid übergeht: $CBr_3H + BrONa = CBr_4 + NaOH$. Über das D. des Bromoforms lauten die Angaben verschieden, Vf. fand für sein reines Präparat D_{12}. 2,906 und D_{18}. 2,897. (JPCh. [5.] **24**. 243—47. 15/9.) SACHSSE.

Ernst Schmidt, *35. Über das Cholin.* Das *Cholin* (Trimethyloxäthylammoniumhydroxyd), $HO.N(CH_3)_3.C_2H_4.OH$, wurde aus Materialien tierischen Ursprunges, ferner aus Samen u. Wurzeln von Pflanzen isoliert, in welchen es sehr wahrscheinlich häufig nur als Spaltungsprod. der leicht zersetzlichen Lecithine oder Protagone auftritt. Nach den Unterss. von CHR. GRAM geht das relativ ungiftige Cholin durch eine Reihe von Agenzien in das stark giftige *Neurin*, $HO.N(CH_3)_3.C_2H_3$, über, dessen Vorkommen in faulenden Substanzen, entstanden unter dem Einflusse niederer Organismen, von BRIEGER festgestellt wurde. Das vom Vf. verwendete Cholin wurde teils aus Eigelb (DIAKONOW), teils synthetisch aus Trimethylamin u. Äthylenchlorhydrin (WURTZ), resp. nach den Beobachtungen von J. BODE (**89**. II. 747) aus Trimethylaminäthylenbromid, $BrN(CH_3)_3C_2H_4Br$, durch Erhitzen mit Silbernitratlsg. dargestellt. Letztere Rk. verläuft nach den Gleichungen:

$$\text{I. } (CH_3)_3.\underset{Br}{N}.CH_2.CH_2Br + AgNO_3 = (CH_3)_3\underset{NO_3}{N}.CH_2.CH_2Br + AgBr$$

$$\text{II. } (CH_3)_3.\underset{NO_3}{N}.CH_2.CH_2Br + AgNO_3 + H_2O = (CH_3)_3.\underset{NO_3}{N}.CH_2.CH_2.OH.$$

Cholin u. Neurin lassen sich leicht durch die charakteristischen Platinsalze unterscheiden: a. *Cholinplatinchlorid* (F. 232—233°, resp. 240—241°, ll., monokline, rote, grofse Tafeln; b. *Neurinplatinchlorid* (F. 211—213°, wl., reguläre, orangerote, kleine Oktaëder). Resultate: 1. Eine glatte Überführung von Cholin in Neurin geschah nur beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 140° oder mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 160—170° u. Behandeln z. B. des Prod. $JN(CH_3)_3.CH_2.CH_2J$ mit feuchtem Silberoxyd. 2. Neurin wird in Cholin nur umgewandelt durch Erhitzen mit starker HJ, resp. HBr u. Erhitzen mit $AgNO_3$ in wss. Lsg. 3. Cholinplatinchlorid wird entgegen der Angabe von GRAM beim Erhitzen (5—6 Stdn., 100°) mit verd. Salzsäure weder leicht, noch vollständig in Neurinplatinchlorid verwandelt. 4. Beim Erhitzen (24 Stdn. im Dampfbade) der wss. Lsg. von Cholinlaktat konnte

Vf. nur eine Umlagerung des letzteren zu einer esterartigen Verb., dem *Laktocholin*, resp. dessen Platindoppelsalz:

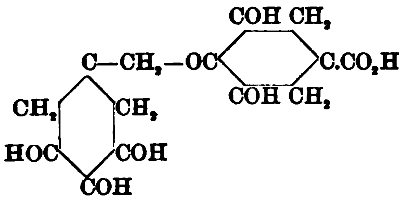
$$\begin{array}{l} ClN(CH_3)_3 \\ \quad| \\ \quad CH_2.CH_2.O\text{—} \\ \quad CH_2.CH_2.O.OC \end{array}\!\!>CH.CH_3 + PtCl_4 + 2H_2O, \\ \begin{array}{l} \quad| \\ ClN(CH_3)_3 \end{array}$$

(F. 220° unter Zers., Säulen, ll. in W.), nicht aber eine Bildung von Neurin beobachten. 5. Weder bei viermonatlicher Aufbewahrung wss. Cholinlsg., noch beim Verdunsten der wss. Lösung und darauffolgender Aufbewahrung (4 Monate) des Rückstandes konnte eine Bildung von Neurin nachgewiesen werden. 6. Hinsichtlich des Verhaltens des Cholinhydrochlorides bei Gegenwart von Mikroorganismen (Heuinfusum, Heubakterien) fand Vf., dafs unter dem Einflusse des Fäulnisprozesses ein kleiner Teil des Cholins in Neurin übergeht, die Hauptmenge desselben jedoch vollständig hierbei zersetzt wird. Wird diese Beobachtung durch weitere Verss. bestätigt, so dürfte für einen Teil der Ptomaïnwirkung pflanzlicher u. tierischer Materialien eine Erklärung gegeben sein. Cholin wird im Momente der Abscheidung aus den Lecithinen unter dem Einflusse der Mikroorganismen wohl leichter in das giftige Neurin übergehen, als das zu den Verss. angewandte salzsaure Salz. (Ar. **229**. 467 bis 486. 7/9. Marburg. Pharm.-chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

W. Kleeberg, *Berichtigung*. Vf. teilt mit, dafs er bei Publikation seiner Verss. über die Einw. des Formaldehyds auf Phenole (**91**. II. 463) die Abhandl. A. BAEYER's über den gleichen Gegenstand (B. **5**. 1094) übersehen habe, und dafs daher BAEYER für einige vom Vf. erwähnte Thatsachen die Priorität gebühre. (A. **264**. 351. 21/7.) SACHSSE.

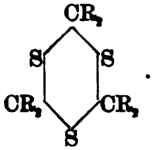
Carl Böttinger, *Über einige Abkömmlinge des Tannins*. Werden 20 g Tannin u. 30 g fein gepulvertes, saures Kaliumsulfat mit 30 g Acetessigäther zunächst 15 Min. u. nach weiterem Zusatze von 10 g Acetessigäther noch 5 Min. auf 190—200° erhitzt, so resultieren zwei ätherartige, zersetzliche Abkömmlinge des Tannins, nämlich: 1. *Ditannacetessigäther*, $C_{20}H_{18}O_{11} + C_{14}H_{10}O_9 + 2H_2O$, oder $C_{34}H_{32}O_{22}$ (gelbgraues Pulver, ll. in A., Essigäther, Acetessigäther, verd. Ammoniak, swl. in k. W., l. in h. W. unter Zers.), giebt beim Erhitzen (160°, Rohr, 2 Stdn.) mit W. als Prodd.: Aceton, Tannin, Gallussäure. 2. *Tannacetessigäther*, $C_{20}H_{18}O_{11} + H_2O$ oder $C_{20}H_{20}O_{12}$ (gelbgraues Pulver, fast unl. in k. W., wl. in h. W., ll. in A., Essigäther, Acetessigäther, verd. Ammoniak), Spaltungsprodd. wie bei (1), entsteht wesentlich bei 40 Min. währendem Erhitzen obigen Gemenges. Beide Äther werden aus der Schmelze durch Behandeln der letzteren mit W. u. Ä. etc. gewonnen. Der Acetessigäther reagiert bei deren Bild. im Sinne der Formel $CH_3—C(OH)=CH—CO_2R$. — Beim Erhitzen (ca. 20 Min., 190—200°) von trocknem Tannin (20 g) mit saurem Kaliumsulfat (30 g) u. eingedicktem Glycerin (30 g) bis zur eben beginnenden Rötung geht ein Teil des Tannins in Gallussäure über, geschieht das Erhitzen länger (höchstens 54 Min.), so entstehen folgende Tanninderivate: 1. *Hydrotannsäure*, $C_{14}H_{14}O_7 + H_2O$, braunes Pulver, ll. in k. A., k. verd. Essigsäure, wl. in h. W., unl. in k. W., giebt ein Acetylderivat der Formel $C_{14}H_{10}Ac_4O_7$. 2. *Isohydrotannsäure*, $C_{14}H_{14}O_7 + H_2O$, braunes Pulver, unl. in absol. A., ll. in sd. wss. A., wl. in sd. verd. Essigsäure, unl. in konz. Essigsäure, giebt eine Acetverb., $C_{14}H_{11}Ac_3O_7$ (braunes Pulver). Zur Isolierung dieser Tanninderivv. wird die abgekühlte Schmelze mit k. W. extrahiert, der Rückstand getrocknet, mit absol. A. extrahiert, verdampft, der neue, dickflüssige Rückstand mit viel A. u. Ä. versetzt, wodurch Isohydrotannsäure ausgefällt wird, während Hydrotannsäure gelöst bleibt. Beide scheinen ein hohes Molekulargewicht zu besitzen, keine Glycerinäther zu sein u. keinen Glycerinrest zu enthalten. Der hohe Wasser-

stoffgehalt beweist, daſs das Glycerin als Reduktionsmittel wirkte. Vf. giebt vermutungsweise folgende Formel:



u. nimmt an, es deriviere daraus die Hydrotannsäure durch Austritt von W. aus einer Carboxylgruppe u. einer Hydroxylgruppe, die Isohydrotannsäure durch Austritt von W. aus zwei Hydroxylgruppen. Sehr fraglich erscheinen hierbei die Sechseckringe u. die Art u. Weise der Wasserstoffaddition. (Ar. **229**. 439—47. [7/9.] 17/6. Worms.) WACHTER.

Ernst Laves, *Über Sulfone in chemischer und physiologischer Beziehung mit Einschluſs einiger neuer Trisulfone.* Die Sulfone, organische Verbb. mit dem zweiwertigen Radikal „Sulfuryl" = SO_2, verbunden mit zwei Kohlenwasserstoffresten oder substituierten Kohlenwasserstoffresten, werden entweder durch Oxydation von Sulfiden mit Kaliumpermanganatlsg. u. Schwefelsäure oder (nach OTTO) durch Einwirkung von alkylsulfinsaurem Natrium auf Halogenalkyle dargestellt. Oxydierbare Sulfide (mit zwei Kohlenwasserstoffresten verbunden durch ein Schwefelatom) stellt man dar: 1. Aus Halogenalkylen mit Kaliumsulfid oder mit Natriummerkaptiden. 2. Durch Kondensation von Aldehyden u. Ketonen mit Merkaptanen mittels Salzsäure [nach BAUMANN: Merkaptale, $RCH(SR)_2$, u. Merkaptole, $R_2C(SR)_2$]. 3. Durch Einw. von H_2S u. HCl auf Aldehyde u. Ketone, wobei Sulfide mit ringförmiger Bindung entstehen, wahrscheinlich zunächst unter Addition von H_2S u. darauffolgender Kondensation nach den Gleichungen:

$$3R_2CO + 3H_2S = 3R_2C<^{OH}_{SH} = 3H_2O +$$  .

Die nach obigen beiden Methoden erhaltenen Monosulfone sind identisch, nicht aber die Polysulfone, welche sich durch die Stellung der Sulfongruppen im Molekül unterscheiden. Von Trithioameisensäureestern u. deren Homologen ausgehend, erhält man z. B. durch Oxydation Sulfone mit drei Sulfongruppen am gleichen Kohlenstoffatom, während sich bei den nach OTTO aus sulfinsaurem Natrium u. Halogenalkylen gewonnenen Polysulfonen an dem gleichen Kohlenstoffatom nur je eine Sulfongruppe befindet, u. zwar selbst bei Anwendung eines Halogenalkyls mit mehreren Halogenatomen am gleichen Kohlenstoffatom, z. B.:

$$\begin{matrix} RCCl_2 \\ | \\ RCCl_2 \end{matrix} + 4RSO_2Na + 2H_2O = \begin{matrix} RCHSO_2R \\ | \\ RCHSO_2R \end{matrix} + 4NaCl + 2RSO_3H.$$

Diese Polysulfone sind gegen Oxydationsmittel, Alkalien u. konz. Säuren weniger beständig als obige oxydierte Sulfide. Letztere sind andererseits bedeutend reaktionsfähiger, wenn sie saure Wasserstoffatome enthalten, d. h. Wasserstoffatome am gleichen Kohlenstoffatome, an welches Sulfongruppen gelagert sind. Diese Wasserstoffatome sind durch Alkyle, Halogene oder Metalle substituierbar. Die physiologische Wirkung der Sulfone ist von ihrer chemischen Lagerung u. Zusammensetzung abhängig. Die Mono- u. Polysulfone OTTO's sind wirkungslos. Die durch Oxydation erhaltenen Disulfone wirken nur bei Ggw. von Äthylgruppen, welche tertiär oder quaternär an Kohlenstoff gebunden sind, u. zwar direkt oder mittels Sulfuryl. Die Intensität der Wirkung steht im direkten Verhältnisse zu der Anzahl der im Molekül vorhandenen Äthylgruppen. Solche äthylhaltigen Sulfone wirken nur dann,

wenn sie in W. ziemlich l. sind u. wenn sie im Organismus langsame Zers. erleiden. Der unzersetzte Teil wird im Harn wieder ausgeschieden. Vergiftungserscheinungen treten hierbei nicht auf. Am besten wirken, entsprechend den günstigen Bedingungen: Sulfonal, Trional u. Tetronal. — Sulfonale, welche in den Methylgruppen an Stelle von Wasserstoffatomen Chlor, resp. eine Äthylsulfongruppe enthalten, sind wirkungslos (AUTENRIETH **91.** I. 396), z. B. Äthylsulfonsulfonal, $\begin{matrix} CH_2.SO_2.C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}>C<(SO_2.C_2H_5)_2$ (leicht verseifbar u. daher wirkungslos). Über Trisulfone mit drei Sulfongruppen an einem Kohlenstoffatom ist kurz mitgeteilt (**90.** II. 101). Die Oxydation des Äthylesters der Orthothioameisensäure führte nicht zu Trisulfon, sondern zu Diäthylsulfonmethan nach der Gleichung:

$$CH(SC_2H_5)(SO_2C_2H_5)_2 + O_2 + H_2O = CH_2(SO_2C_2H_5)_2 + C_2H_5SO_3H,$$

wobei jedenfalls in erster Linie Disulfonsulfid entsteht, wie sich aus der Oxydation des entsprechenden Phenylesters zu $CH(SC_6H_5)(SO_2C_6H_5)_2$ (F. 176°) ergiebt. Durch weitere Oxydation letzteren Disulfonsulfids (F. 176°) resultiert Trisulfon. Wie methyliertes Disulfonsulfid auch in saurer Permanganatlsg. zu methyliertem Trisulfon oxydiert werden kann, so geschieht dieselbe Oxydation bei dem aus Methylchloroform, $CH_3.CCl_3$, u. Natriumäthylmerkaptid, C_2H_5SNa, erhältlichen *Trithioessigsäureäthylester*, $CH_3C(SC_2H_5)_3$ (dickflüssiges Öl von üblem Geruche), auf die gleiche Weise zu *Triäthylsulfonmethylmethan*, $CH_3.C(SO_2.C_2H_5)_3$ (F. 140°, glasglänzende, weifse Nadeln aus sd. A., ll. in h. A., Chlf., fast unl. in k. A., Ä., Geschmack intensiv bitter). Letzteres ist mit dem Äthylsulfonsulfonal (s. o.) stellungsisomer u. wie dieses als Schlafmittel unwirksam. (Ar. **229.** 448—56. 7/9. [15/7.] Freiburg i B. Lab. d. Prof. E. BAUMANN.) WACHTER.

Adolf Claus und **H. Bopp**, III. *Sulfonierung des m-Chlornitrobenzols und des m-Chloranilins.* Um die Ortsbestimmung in den bei der Sulfonierung entstehenden von ALLERT und von POST und MEYER dargestellten Prodd. auszuführen, wurde m-Nitrochlorbenzol mit rauchender H_2SO_4 mehrere Stunden auf 125° erhitzt. Es entstehen 2 Monosulfosäuren in Mengen, die von dem Gehalt der H_2SO_4 an Anhydrid abhängen und zwar die α-Sulfonsäure des m-Chlornitrobenzols von POST u. MEYER, die *m-Chlor-m-nitrobenzoësäure* in der gröfsten Menge, wenn anhydridreiche H_2SO_4 zur Rk. verwendet wurde. Durch Reduktion entsteht die m-Chloranilin-m-sulfonsäure, in der die Ortsbestimmung durch Ersatz der Amidogruppe über die Diazoverb. durch Wasserstoff, ferner durch Ersatz des Chlors mittels Natriumamalgam durch Wasserstoff und der Amidogruppe in der entstandenen Anilinsulfonsäure durch Chlor ausgeführt wurde.

Die β-Säure von POST und MEYER ist durch die Unlöslichkeit des Barytsalzes charakterisiert. Die auf die oben angegebene Weise ausgeführte Ortsbestimmung ergab für das Reduktionsprod. der Säure die Konstitution einer *m-Chloranilin-o-sulfonsäure*.

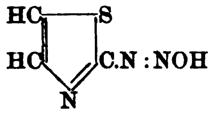
Bei der Sulfonierung von m-Chloranilin entstehen in Mengen, die von der Konzentration der Säure und aufserdem von der Temperatur abhängen, sicher zwei, vielleicht aber alle vier möglichen Sulfonsäuren. POST und MEYER hatten nur eine Säure erhalten; dieselbe ist *m-Chloranilin-a-o-sulfonsäure.* Durch Ersatz von Amid durch Wasserstoff entsteht aus ihr eine Chlorbenzolsulfonsäure, deren Chlorid, das *p-Chlorbenzolsulfonchlorid*, F. 52—53°, und deren Sulfamid, F. 140°, besitzt. Wurde Chlor in der Säure durch Wasserstoff und die Amidogruppe durch Chlor ersetzt, so entsteht eine Chlorbenzolsulfonsäure in der durch das bei 187° schm. Sulfamid die Stellung von Chlor zur Sulfongruppe konstatiert wurde. Die zweite bei Sulfonierung von m-Chloranilin entstehende Säure wurde noch nicht völlig rein dargestellt, aber durch die wie oben angegeben ausgeführte Ortsbestimmung als *m-Chloranilin-p-*

sulfonsäure charakterisiert. Die Vff. hoffen durch Erhöhung der Temperatur bei der Rk. den Einfluſs des Chloratoms gegenüber dem der Amidogruppe noch mehr zurückdrängen zu können u. dadurch die m-p-Säure in gröſserer Menge zu erhalten. (A. **265**. 95—107. Freiburg i. B.) BODLÄNDER.

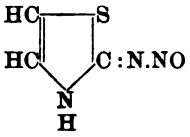
W. Autenrieth und **O. Hinsberg**, *Zur Kenntnis des Phenacetins und über m-Äthoxyl-o-phenylendiamin.* Übergieſst man feingepulvertes Phenacetin mit 10 bis 12%ig. Salpetersäure und erhitzt kurze Zeit zum Sieden, so färbt sich die Fl. gelb bis orange, auch das farblose Phenacetin wird unter Übergang in die Nitroverb. intensiv gelb, und es scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit das o-Nitrophenacetin, $C_6H_3(NHCOCH_3)^1(NO_2)^2(OC_2H_5)^4$, (F. 103°, weiche, seidenglänzende, gelbe Nadeln, l. in sd. W., fast unl. in k. W., ll. in h. A., Ä., Chlf.) aus. Diese Identitätsrk. ermöglicht, noch deutlich 0,01 g Phenacetin nachzuweisen, wenn man sich mit der empfindlichen Farbenrk. begnügt; sonst sind 0,2—0,5 g erforderlich. Es entsteht stets nur das Mononitroprod., und wurde die Orthostellung der Nitrogruppe zur Acetamidogruppe dadurch bewiesen, daſs das Nitrophenacetin durch Kochen mit Kalilauge in o-Nitrophenetidin, $C_6H_3(NH_2)^1(NO_2)^2(OC_2H_5)^4$, (F. 113°, rote, glänzende Prismen aus A., swl. in k. A., ll. in h. A., Ä., Chlf.) und dieses bei der Reduktion mit Zinkstaub in alkal.-alkoh. Lsg. in *m-Äthoxyl-o-phenylendiamin*, $C_6H_3(NH_2)^1(NH_2)^2(OC_2H_5)^4$, (F. 71—72°, K. 294—296°, weiſse Nadeln frisch destilliert, grauweiſse Blättchen aus Ä., l. in W., ll. in A., Ä., Chlf.) übergeführt wird. — *Derivate* des m-Äthoxyl-o-phenylendiamins: 1. *Sulfat*, $C_6H_3(NH_2)_2(OC_2H_5).H_2SO_4$, Prismen aus W. 2. *Oxalat*, $C_6H_3(NH_2)_2(OC_2H_5).C_2O_4H_2$, beinahe farblose Blättchen aus A., wl. in k. W. u. A., unl. in Ä. 3. *m-Äthoxyldioxychinoxalin*, $C_2H_5O.C_6H_3<\genfrac{}{}{0pt}{}{N=C(OH)}{N=C(OH)}$, (F. über 280°, schwach gelbliche Nadeln aus A., fast farblos aus W.), erhalten durch Erhitzen des Oxalates (2) auf 160° oder auch durch Erhitzen (140—150°, ½ Stunde) des Diamins mit überschüss. Oxalsäure. 4. *m-Äthoxyldiacetyl-o-phenylendiamin*, $C_6H_3(NHCOCH_3)_2^{1.2}(OC_2H_5)^4$, (F. 189°, farblose, oft rötliche Prismen aus W., wl. in k. W., ziemleich ll. i. h. W., A., Ä.), mittels Essigsäureanhydrid. 5. *Dibenzoylderivat*, $C_6H_3(NHCOC_6H_5)_2^{1.2}(OC_2H_5)^4$, (F. 191—192°, weiſse Nadeln aus A., in W. fast unl.), erhalten durch Schütteln der wss. Lsg. des Diamins mit Benzoylchlorid und Natronlauge. 6. *m-Äthoxyldibenzolsulfon-o-phenylendiamin*, $C_6H_3(NHSO_2C_6H_5)_2^{1.2}(OC_2H_5)^4$, (F. 159 bis 160°, weiſse Nadeln, l. in A., Ä.), erhalten durch Schütteln des Diamins mit Benzolsulfochlorid und Natronlauge. 7. *m-Äthoxyldibenzolsulfondiäthyl-o-phenylendiamin*, $C_6H_3[N(C_2H_5)(SO_2C_6H_5)]_2^{1.2}(OC_2H_5)^4$, (F. 121°, Nadeln aus A.), erhalten durch Erhitzen (8—10 Stunden) der alkoh. Lsg. des Körpers (6) mit Äthyljodid u. Ätznatron. (Ar. **229**. 456—67. 7/9. [15/8.] Freiburg i. B. Chem. Univ.-Lab. v. Prof. E. BAUMANN.) WACHTER.

Eduard Näf, *Untersuchungen über Azole. IV. Über Nitrosoverbindungen der Thiazolreihe.* Die Amidothiazole verhalten sich als tautomere, Verbb. u. dies äuſsert sich auch in den Eigenschaften des aus salpetriger Säure u. Amidothiazol entstehenden Körpers $C_3H_3N_3SO$, der durch konz. Halogenwasserstoffsäuren unter Stickstoff-

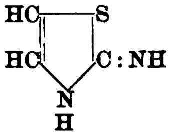
I



II



III



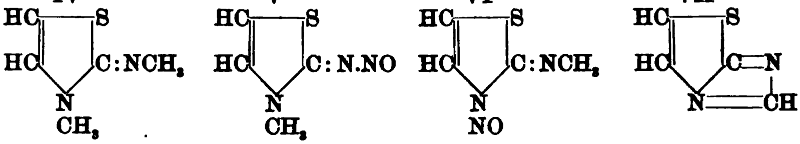
entwickelung in Halogenthiazol übergeführt wird, also die Konstitution eines *Diazothiazolhydrates*, I, zu besitzen scheint, während verdünnte Säuren ihn nur unter Zers.

u. Bildung harzartiger Prodd. lösen, wonach er für *μ-Nitrosoimidothiazolin*, II, angesprochen werden könnte.

Bei der Alkylierung verhält sich Amidothiazol wie ein Imidoderivat (III), von welchem zwei Monomethylderivate existieren. Das durch Einw. von Jodmethyl entstandene enthält die Methylgruppe am Kernstickstoff u. ist *μ-Imido-n-methylthiazolin*; es ist ein Öl von starkalkal. Rk., sein Jodhydrat hat F. 175°, das Chlorhydrat F. 97°. Die isomere Base *μ-Methylimidothiazolin*, die die Methylgruppe in der Seitenkette enthält, entsteht bei Einw. von Monomethylthioharnstoff auf Dichloräther; sie erstarrt bei längerem Stehen im luftverdünnten Raume zu hygroskopischen spitzen Nadeln; das Chlorhydrat hat F. 79—80°. Bei der Methylierung der beiden Isomeren sowohl als aus Dimethylthioharnstoff u. Dichloräther entsteht *Dimethylimidothiazolin*, (IV), dessen Chlorhydrat F. 222° besitzt.

Mit HCl spalten die Monomethylderivate, bezw. NH_3 oder Methylamin ab, die sauerstoffhaltigen Thiazolderivate aber, die dabei entstehen müssen, konnten nicht isoliert werden. Mit salpetriger Säure reagieren die beiden Monomethylderivate unter Bildung zweier isomeren Nitrosamine, während das Dimethylderivat dagegen indifferent ist u. nicht wie das Dimethylanilin ein Kernwasserstoffatom durch die Nitrosogruppe ersetzen läfst. Bei Nitrosierung von *μ*-Imido-n-methylthiazolin entsteht *μ-Nitroso-n-methylimidothiazolin* (V); es bildet goldglänzende gelbe Blätter vom F. 161° u. l. sich in Alkalien ohne Veränderung; durch Säuren wird unter Entwicklung von salpetriger Säure die ursprüngliche Base regeneriert. Schwache Reduktionsmittel führen den Nitrosokörper in das *n-Methylthiazolinhydrazin* über, ein gelbgrünes Öl von widrigem Geruche, das mit Säuren krystallisierte Salze und mit Aldehyden und Ketonen krystallinische Kondensationsprodd. bildet.

IV V VI VII



Die in der Seitenkette methylierte Base geht bei der Nitrosierung in das *n-Nitroso-μ-methylimidothiazolin* (VI) über; es bildet gelblich weifse Krystalle, ist leicht zersetzlich, wird durch Säuren in die methylierte Base zurückverwandelt, durch Reduktionsmittel nicht in ein Hydrazin verwandelt und durch Säuren unter Wasserabspaltung in eine Anhydrobase, das *Thiazoltriazol* (VII) übergeführt. Dieser Körper ist frei sehr leicht zersetzlich, mit Säuren giebt er gut krystallisierte Salze, von denen das mit 2 Mol. W. krystallisierende Chlorhydrat, $C_4H_3N_3S.HCl + 2H_2O$, sowie das ebenfalls 2 Mol. W. enthaltende Bromhydrat analysiert wurden. Durch konzentrierte Natriumnitritlsg. wird aus dem salzsauren Thiazoltriazol der methylierte Nitrosokörper regeneriert.

Ist die für das Thiazoltriazol angegebene Konstitution richtig, so darf in der Seitenkette phenyliertes Imidothiazolin keine entsprechende Anhydrobase geben, weil ihm zwei an dasselbe Kohlenstoffatom gebundene Wasserstoffatome fehlen. Um das zu prüfen, wurde aus Dichloräther und Monomethylthioharnstoff das *μ-Phenylimidothiazolin*, F. 124°, dargestellt und in das bei 58° schm. *μ-Phenyl-n-nitrosoimidothiazolin* verwandelt; es verhält sich wie ein echtes Nitrosamin und liefert keine Anhydrobase. — Aus Dichloräther u. Diphenylthioharnstoff entsteht das bei 105° schm. *Diphenylimidothiazolin*. (A. **265**. 108—28. Zürich. Lab. d. Polytechnikums.) Bodl.

Raphael Meldola u. Martin O. Forster, *Untersuchungen in der Triazinreihe.* Substituierte Triazine werden dargestellt, indem eine o-Amidoazoverb., z. B. das Azoderivat des *β*-Naphtylamins, in einer trocknen Flasche mit der 10—20fachen Menge

Eg. und der berechneten Menge eines Aldehyds, z. B. Benzaldehyd, etwa eine Stunde lang mäſsig erhitzt wird, bis die anfangs dunkelorange Lsg. fast farblos wird. Man gieſst das kalt gewordene Reaktionsprod. in viel k. W. und dabei scheidet sich meist das Triazin aus; ist ein Überschuſs von Aldehyd zugegen, so muſs die Lsg. kurze Zeit erwärmt werden, um den Aldehyd zu verjagen u. vollständige Fällung zu bewirken. Haben die Triazine basischen Charakter, so muſs der Überschuſs an Essigsäure neutralisiert werden. Nach der beschriebenen Entstehungsart richtet sich die Bezeichnung; die Gruppe X, welche in der Azoverb. X.N : N enthalten ist, bekommt das Präfix *az*—, die in dem Aldehydrest Y.CH: vorhandene Gruppe Y bekommt das Präfix *ald*—. Z. B. $C_6H_4\left<\begin{matrix}N-H.C_6H_5\\ N-CH_2\end{matrix}\right.$ ist *az*-Phenylphentriazin, $C_{10}H_6\left<\begin{matrix}N-N.C_6H_5\\ N-CH.CH_3\end{matrix}\right.$ ist az-Phenyl-ald-methylnaphtotriazin.

Da die Einw. von Brom und HNO_3 nicht zu einfachen Monosubstitutionsprodd. führte, sondern zu verschiedenen Polysubstitutionsprodd., so wurden, um substituierte Derivate des Triazins zu gewinnen, dieselben synthetisch nach der oben angegebenen Methode dargestellt.

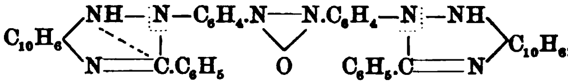
az-o-Nitrophenyl-ald-phenylnaphtotriazin, $C_{10}H_6\left<\begin{matrix}N-N.C_6H_4.NO_2(o)\\ N-CH.C_6H_5\end{matrix}\right.$, wurde aus o-Nitrobenzolazo-β-naphtylamin und Benzaldehyd bereitet. Es wurde in zwei Modifikationen von FORSTER, resp. 210—211° u. 208—209° erhalten. Auch *az-m-Nitrophenyl-ald-phenylnaphtotriazin*, ist dimorph und hat F. resp. 225—226° u. 226°. Das *az-p-Nitrophenyl-ald-phenylnaphtotriazin* ist nach **W. J. Pope** monoklin (a : b : c 1,5154 : 1 : 1,2212; β 57° 42'). Die drei Nitrotriazine haben basischen Charakter und bilden mit HCl Salze.

Behufs Darstellung von *az-p-Sulfophenyl-ald-phenylnaphtotriazin*,

$$C_{10}H_6\left<\begin{matrix}N-N.C_6H_4.SO_3H\ (p)\\ N-CH.C_6H_5\end{matrix}\right.,$$

wurde die Azoverb. durch Einw. von Diazosulfanilsäure auf β-Naphtylamin bereitet. Das Triazin ist eine bei 250—260° sich zersetzende Säure, deren Bariumsalz 2 Mol. W. enthält. *az-p-Bromphenyl-ald-phenylnaphtotriazin* hat F. 211°, das entsprechende *Chlorderivat* hat F. 206° u. krystallisiert nach **W. J. Pope** triklin (a : b : c 0,8830 : 1 : 0,7757; α 89° 21', β 88° 45', γ 85° 49'). Die Krystalle enthalten 1 Mol. Alkohol. *az-m-Nitrophenyl-ald-m-nitrophenylnaphtotriazin*, $C_{10}H_6\left<\begin{matrix}N-N.C_6H_4.NO_2\ (m)\\ N-CH.C_6H_4.NO_2\ (m)\end{matrix}\right.$, krystallisisiert mit 1 Mol. Essigsäure in zwei allotropen Modifikationen, deren eine sich bei 140° in die andere verwandelt und bei 248—249° unter Zers. schm. *Az-p-Nitrophenyl-ald-p-nitrophenylnaphtotriazin* bildet mit 1 Mol. Essigsäure rhombische, bei 269—270° schm. Krystalle; die Verb. besitzt saure Eigenschaften und das direkt an den Triazinkern gebundene Wasserstoffatom ist wahrscheinlich das durch Metalle ersetzbare. Auch durch Methyl läſst es sich substituieren u. es entsteht der Körper $C_{10}H_6\left<\begin{matrix}N-N.C_6H_4.NO_2\ (p)\\ N-C(CH_3)C_6H_4.NO_2\ (p)\end{matrix}\right.$, der gleichfalls durch Kondensation von p-Nitrophenylmethylketon mit p-Nitrobenzol-azo-β-naphtylamin gewonnen wird. *az-o-Methoxyphenyl-ald-phenylnaphtotriazin* hat F. 167°, *az-β-Naphtyl-ald-phenylnaphtotriazin* krystallisiert mit $^1/_2$ Mol. Holzgeist in Nadeln von F. 204—205°. Die den oben beschriebenen Mononitrotriazinen isomeren *az-Phenyl-ald-p-nitrophenylnaphtotriazin*, $C_{10}H_6\left<\begin{matrix}N-N.C_6H_5\\ N-CH.C_6H_4.NO_2\ (p)\end{matrix}\right.$, F. 228—229° unter Zers., und die entsprechende m-Nitroverb, F. 212°, unter Zers., sind weniger basisch als die Verbb., die die Nitrogruppe im Azoreste enthalten.

Werden die az-Nitrotriazine auch nur mit schwachen Reduktionsmitteln behandelt, so entstehen sowohl aus dem o- als aus dem p- u. m-Derivat immer dieselbe Anhydrobase, das *Benzenyl-α-β-naphtylendiamin*, $C_{10}H_6<{-N \atop NH}>C.C_6H_5$, von Ebell. Zwischenprodd. wurden nur bei der Reduktion des Az-m-nitrophenyltriazins gewonnen und zwar das bei 190° schm. Amidotriazin, $C_{22}H_{16}N_3.NH_2$, u. die bei 223—226° sich zersetzende Azoxyverb. ${C_{22}H_{16}N_3.N \atop C_{22}H_{16}N_3.N}>O$. Wahrscheinlich entsteht aus dem Nitrotriazin zuerst durch Anlagerung von zwei Atomen Wasserstoff der Körper $C_{10}H_6<{NH-N.C_6H_4NO_2 \atop CH-CH.C_6H_5}$, die Gruppe $-NH-CH$ wird durch den Sauerstoff der Nitrogruppe in die Gruppe $-N=C=$ verwandelt, ein anderer Teil des Nitrosauerstoffs wird durch das Reduktionsmittel eliminiert, 2 Mol. treten zusammen, und es entsteht die Azoxyzerb.:



die an den durch die punktierten Linien angedeuteten Stellen durch weitere Einw. des nascierenden Wasserstoffes zum Teil in die Anhydrobase gespalten wird, zum Teil Amidotriazin bildet, dem sonach die Formel $C_{10}H_6<{NH-N.C_6H_4.NH_2 \atop N=C.C_6H_5}$ zukommen müfste. Die Azoxyverb. besitzt nach dieser Auffassung Imidwasserstoff, doch ist es noch nicht gelungen, denselben durch Darst. eines Acetylderivates nachzuweisen. Bei den o- u. p-Nitrotriazinen erfolgt die Umwandlung in das Benzenyl-*α*-*β*-naphtylendiamin wahrscheinlich in derselben Weise. — Von anderen Nitrotriazinen wurde bisher das az-p-Nitrophenyl-ald-methylderivat der Reduktion unterworfen und dabei in die Base $C_{18}H_{14}N_3.NH_2$, F. 173—174° übergeführt, deren Monoacetylderivat bei 161—162° schm. (JCh. **59**. 678—713. Finsbury. Technical College.) Bodl.

A. Jorissen u. Eug. Hairs, *Das Linamarin, ein neues Blausäure lieferndes Glykosid, aus Linum usitatissimum.* Aufser in den Rosaceen ist HCN auch in den dest. Wässern von Rhamnus Frangula, in den Samen von Vicia, Ricinus, in der Wurzel von Manihot usitatissima, in den Früchten von Ximena americana, in den Samen von Lucuma mammosa, von Chardinia Xeranthemoïdes, im Saft von Ipomoea dissecta und in dem Pilz Muscarius Oreades nachgewiesen worden (Flückiger, Pharmakognos. d. Pflanzenr.). Vff. fanden HCN auch in den dest. Wässern aus Arum maculat., Ribes aur., Aquilegia vulg., Poa aquatic. u. hauptsächlich aus den Samenkeimen von Lin. usitatiss. Sie isolierten aus letzteren ein neues Glykosid, *Linamarin*, das sich von Amygdalin und Laurocerasin deutlich unterscheidet. Linamarin bildet farblose, zentrisch gruppierte Nadeln von kühlendem, sehr bitterem Geschmack. Zus.: 47,88% C, 6,68% H, 5,55% N, 39,89% O. Es entw. HCN bei Ggw. von Leinsamenmehlemulsionen oder durch Einw. von verd. sd. Mineralsäuren. Linamarin ist sehr ll. in k. W. (zu gleichen Tln.), verliert kein W. bei 100°, wird bei 150° noch nicht zers. F. 34°. Es wird durch konz. H_2SO_4 gar nicht gefärbt; es ist N-reicher als Amygdalin (3,06% N); Emulsion aus süfsen Mandeln ist ohne Einw. auf Linamarin, und unter den Zers.-Prodd. tritt Benzaldehyd nicht auf. Die Unterscheidung von Amygdalin bietet demnach keine Schwierigk. dar. (JAnv.; PP. **24**. 659—60). Hefelmann.

Henry F. Smith, *Cannabinin.* Aus Cannabis indica isolierte Vf. das von L. Siebold u. T. Bradburg beschriebene Cannabinin auf einem anderen Wege. 40 g der Droge wurden mit 175 ccm Prollius-Mischung (58 Ä., 4 NH_3 u. 8 A.) unter Umschütteln 48 Stunden mazeriert, abfiltriert, mit 50 ccm der verwendeten Fl. nachgewaschen, im Scheidetrichter mit 75 ccm 20%ig. H_2SO_4 versetzt, ¼ Stunde stehen

gelassen, die Säurelsg. abgelassen und die Prolliusfl. mit 30 ccm nochmals in gleicher Weise behandelt. Die Säurelsgg. wurden alsdann mit 75 ccm Ä. versetzt, mit NaOH alkalisiert, umgeschüttelt, nach 4 Stunden abgelassen und mit 25 ccm Ä. nachgewaschen. Die A.-Extrakte wurden wieder mit 75 und 25 ccm 10%ig. H_2SO_4 ausgeschüttelt, die Lsgg. wieder alkalisiert und das Alkaloid mit Ä. extrahiert. Es hinterblieb aus Ä eine gelblich-grüne, firnisähnliche M. von Coniingeruch. Die M. war swl. in W., l. in Ä., A. u. verd. Säuren u. bläute Lackmus. In 1 Tropfen zu 5 ccm H_2SO_4 gel. gab der Körper weiße Ndd. mit MAYER's Reagens und Na-Phosphormolybdat, gelbe Ndd. mit KJ und Pikrinsäure; gelblichgrüne Ndd. mit NH_3, NaOH oder KOH; gelblichbraune Ndd. mit Tannin u. Jod-KJ. — Größere Mengen Alkaloid erhielt Vf. durch Ausziehen der Droge mit 95%ig. A., Behandlung mit H_2SO_4 etc. Das Alkaloid enthält N und liefert aus A. ein mikrokryst. Sulfat. (AmPh.; ApZ. 6. 454—55.) HEFELMANN.

E. Schmidt, *Pharmazeutisch-chemische Mitteilungen.* I. *Über Berberisalkaloide.* a. *Hydrastin.* Bei der Oxydation der Verbindung $C_{20}H_{18}O_7$, welche Vff. im Verein mit **F. Schmidt** durch Abbau des Hydrastinmethyljodids erhielt, resultierte bei Anwendung von Kaliumpermanganat in alk. Lsg. neben Hemipinsäure und anderen (nur sekundären) Verbindungen ein Lakton der Formel I:

I	II
$C_6H_2\begin{cases} \begin{matrix}O\\O\end{matrix}>CH_2 \\ CO>O \\ CH-CH_2.OH \end{cases}$	$C_6H(O.CH_3)\begin{cases} \begin{matrix}O\\O\end{matrix}>CH_2 \\ CO>O \\ CH-CH_2.OH \end{cases}$

welches sich in seinen Eigenschaften und seiner Konstitution dem von W. ROSER aus Narkotin, bezüglich aus Kotarnin gewonnenen Lakton II zur Seite stellt. Unter Berücksichtigung der sonstigen, von dem Vortragenden an dem Hydrastin gemachten Beobachtungen ist hierdurch die Konstitution dieses Alkaloides u. seine Beziehungen zum Narkotin festgestellt. Das *Narkotin* ist, wie E. SCHMIDT bereits früher auf Grund der Methoxylbestimmungen und anderer Beobachtungen angegeben hat, hiernach thatsächlich als *methoxyliertes Hydrastin* anzusprechen.

b. *Kanadin.* Dieses bereits früher von F. WILHELM in kleinerer Menge aus Hydrastiswurzel isolierte Alkaloid, dessen Existenz von POWER in Abrede gestellt wird, ist Vf. von E. MERCK in Darmstadt in beträchtlicherer Menge zur Unters. übermittelt und hierauf auch von ihm selbst von neuem direkt aus Hydrastiswurzel dargestellt worden. Nach den Analysen der in feinen, weißen, glänzenden, bei 134° C. schm. Nadeln krystallisierenden freien Base, sowie der seiner, mit Ausnahme des Sulfats, in W. und A. schwl. Salze und Doppelsalze kommt diesem Alkaloid die Formel $C_{21}H_{21}NO_4$ zu. Da das Alkaloid durch Einw. von Jod in alkoh. Lsg. sofort in das in schön gelben Nadeln krystallisierende jodwasserstoffsaure Methylberberin übergeht, so ist dasselbe als Dihydromethylberberin anzusprechen. Nach den Unters., welche L. DEICHMANN auf Veranlassung des Vf. ausführte, enthält das Kanadin, ebenso wie das Berberin, zwei Methoxylgruppen und ist, ebenso wie letzteres, eine tertiäre Base

II. *Papaveraceenalkaloide.* Gelegentlich der Unterss., welche Vf. in Gemeinschaft mit A. HENSCHKE u. F. SELLE (**90**. I. 589) über die Alkaloide der Wurzeln von *Chelidonium majus* u. von *Stylophoron diphyllum* ausführte, betonte derselbe bereits, daſs das *Chelerythrin* der Chelidoniumwurzel verschieden sei von dem Sanguinarin der Sanguinariawurzel. Die Unterss., welche von **G. König** und von **W. Tietz** auf Veranlassung des Vf. hierüber ausgeführt wurden, haben diese Angaben vollständig bestätigt. Das sogen. Sanguinarin der Sanguinariawurzel besteht aus einem Gemische verschiedener Alkaloide, von denen bisher vier isoliert und näher untersucht wurden: a. *Chelerythrin*, $C_{21}H_{17}NO_4$, ausgezeichnet durch die eigelbe Farbe seiner Salze, ist

identisch mit dem Chelerythrin der Chelidoniumwurzel. — b. *Sanguinarin*, $C_{20}H_{15}NO_4$, ausgezeichnet durch die intensiv rote Farbe seiner Salze, ist anscheinend identisch einem der Alkaloide der Wurzel von Stylophoron diphyllum und von Macleya cordata. — Da das Chelerythrin zwei, das Sanguinarin nur eine Methoxylgruppe enthält, so ist es bei der sonstigen Ähnlichkeit dieser Alkaloide nicht unwahrscheinlich, daſs das Chelerythrin nur Methylsanguinarin ist. — c. *β-Homochelidonin*, $C_{21}H_{21}NO_5$, farblose Salze liefernd, ist identisch mit dem *β*-Homochelidonin der Chelidoniumwurzel. d. *Protopin*, $C_{20}H_{17}NO_5$, farblose Salze liefernd, ist identisch mit dem Protopin aus Opium und aus Chelidoniumwurzel, sowie anscheinend auch mit dem Macleyin und mit einem der Alkaloide von Eschscholtzia californica.

III. *Skopolamin*. Vf. hat bereits früher (**90**. I. 908) mitgeteilt, daſs eine ihm von Herrn C. J. Bender als Hyoscin übermittelte, mydriatisch wirkende, aus der Wurzel von *Scopolea atropoides* dargestellte Base, sowie dessen durch besondere Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnetes Hydrobromid nicht als Hyoscinabkömmlinge, sondern als Abkömmlinge eines neuen Alkaloids anzusehen sind. Diesem vom Vf. vorläufig als „*Skopolamin*“ bezeichneten Alkaloide kommt nach den Analysen der freien Base, des Hydrobromids (vom Vf. in prächtigen, glasglänzenden, bis 3 cm langen und 2 cm breiten Krystallen erhalten), des Hydrochlorids, des Hydrojodids, des Sulfats und des höchst charakteristischen Golddoppelsalzes die Formel $C_{17}H_{21}NO_4$ zu. Das Skopolamin enthält somit zwei Atome Sauerstoff mehr als das *Apoatropin* und das von Hesse entdeckte *Atropamin*. Das Skopolamin enthält eine Hydroxylgruppe, wenigstens liefert es ein Monoacetylderivat. Gegen salpetrige Säure verhält es sich wie eine tertiäre Base.

Beim Kochen mit Barytwasser zerfällt das Skopolamin in Atropasäure und eine Base $C_8H_{13}NO_2$, welche in farblosen, bei 110° schmelzenden Nadeln krystallisiert:

$$C_{17}H_{21}NO_4 = C_8H_{13}NO_2 + C_9H_8O_2.$$

Die Base $C_8H_{13}NO_4$ liefert ein gut krystallisierendes Gold- u. Platindoppelsalz, die ebenso wie die freie Base analysiert wurden.

Aus dem Hydrobromid des Skopolamins besteht im wesentlichen das jetzt im Handel befindliche *Hyoscinum hydrobromicum*. Skopolamin wurde ferner in geringer Menge aus Belladonnawurzel u. aus Stechapfelsamen isoliert. Auch das mydriatisch wirkende Alkaloid, welches Vf. aus den Blättern von Duboisia myoporides (bezogen von Dr. Schuchart, Görlitz) isolierte, bestand im wesentlichen nur aus Skopolamin. Dagegen lieferte eine andere, allerdings nur sehr kleine Probe von Duboisiablättern, welche Vf. von C. J. Bender erhielt, als Mydriaticum im wesentlichen nur Hyoscyamin.

IV. *Zimtblätter- und Zimtwurzelöl*. Zimtblätteröl besteht nach den Unterss., welche **J. Weber** auf Veranlassung des Vf. ausführte, im wesentlichen aus *Eugenol*. Dasselbe enthält ferner Spuren von Zimtaldehyd und sehr geringe Mengen von Terpenen. Das Zimtwurzelöl enthält, auſser groſsen Mengen von Eugenol, beträchtliche Mengen von Terpenen und von Safrol, sowie eine sehr geringe Quantität Benzaldehyd. (64. Ntf.-Vers. Halle; Sep. v. Vf.) Arendt.

G. Merling, *Verhalten des Dimethylpiperidins und verwandter Basen gegen Chlorwasserstoff*. Das von Hofmann (B. **14**. 659) dargestellte Dimethylpiperidin, $C_7H_{15}N$, spaltet nach demselben beim Erhitzen im HCl-Strome Chlormethyl ab u. geht in das gleichfalls tertiäre Methylpiperidin über, ein Verhalten, welches Hofmann veranlaſste, die Konstitution des Dimethylpiperidins durch die Formel $CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH(CH_3)\\CH_2-\!-\!-\!-CH_2\end{matrix}>NCH_3$ auszudrücken. Eine solche Abspaltung des an C gebundenen Methyls ist aber nach Ladenburg (B. **16**. 2058) ohne Analogie, u. derselbe schlug dafür eine andere Erklärung vor, die von der Vorstellung ausging, daſs

das sogen. Dimethylpiperidin eine ungesättigte Base der Fettreihe $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2.N(CH_3)_2$ sei. Erweitert wurde die angedeutete Anschauung LADENBURG's durch ROSER (B. **19.** 1601); nach welchem die Bildung des Methylpiperidins aus salzsaurem Dimethylpiperidin dadurch zu erklären ist, dafs letzteres unter Lsg. der doppelten Bindung ein Molekül HCl addiert u. das salzsaure Salz einer gechlorten Base, $CH_2Cl.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2N(CH_3)_2.HCl$, erzeugt, welches unter Abgabe des an den N gebundenen Chlorwasserstoffes zunächst in Dimethylpiperidinammoniumchlorid (I) u. dann weiter in Chlormethyl u. Methylpiperidin (II) zerfällt:

I $\quad CH_2<\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{smallmatrix}>N(CH_3)_2Cl$ $\qquad$ II $\quad CH_2<\begin{smallmatrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{smallmatrix}>NCH_3.$

Vf. hat jetzt gefunden, dafs salzsaures Dimethylpiperidin, entsprechend den Erwartungen ROSER's, ein Molekül HCl addiert. Aus dem erzeugten salzsauren Hydrochlordimethylpiperidin scheidet Natronlauge Hydrochlordimethylpiperidin ab, welches sich beim Erwärmen in das Chlorid einer Ammoniumbase umlagert. Dieses Ammoniumchlorid zerfällt beim Erhitzen in Chlormethyl u. eine Base, die, entgegen den Angaben HOFMANN's, nicht Methylpiperidin, sondern das isomere Methyl-α-methylpyrrolidin von der Formel $\begin{smallmatrix}CH_2-CH(CH_3)\\CH_2\text{———}CH_2\end{smallmatrix}>NCH_3$ ist.

Zur weiteren Bestätigung dieser Vorstellungen hat Vf. zwei Basen von der hier dem Dimethylpiperidin zugeschriebenen Konstitution dargestellt, nämlich *Butallylmethylcarbinamin*, $CH_2{=}CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3)NH_2$, u. *Butallylmethylcarbindimethylamin*, $CH_2{=}CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3)N(CH_3)_2$, u. ihr Verhalten gegen HCl untersucht. (Unter *Carbin* versteht Vf. mit KOLBE Methyl, Carbinamin ist demnach Methylamin. Als *Butallyl* bezeichnet Vf. mit CROW das einwertige Radikal $CH_2{=}CH.CH_2.CH_2$—). In beiden Fällen wurden Pyrrolidinbasen, nämlich $\alpha\alpha_1$-Dimethylpyrrolidin (I) und Methyl-$\alpha\alpha_1$-dimethylpyrrolidin (II) erhalten:

I $\quad \begin{smallmatrix}CH_2-CH(CH_3)\\|\\CH_2-CH(CH_3)\end{smallmatrix}>NH$ $\qquad$ II $\quad \begin{smallmatrix}CH_2-CH(CH_3)\\|\\CH_2-CH(CH_3)\end{smallmatrix}>NCH_3.$

Damit ist die Richtigkeit einerseits von LADENBURG's Formel des Dimethylpiperidins, andererseits auch von ROSER's Vorstellungen über den Verlauf der Rkk. erwiesen. Für das Dimethylpiperidin HOFMANN's ist daher jetzt der Name *Butallylcarbindimethylamin* berechtigt.

Die *Einwirkung von HCl auf Dimethylpiperidin* (Butallylcarbindimethylamin) geht aufser nach dem Verfahren HOFMANN's auch schon vor sich, wenn man bei 0^0 gesättigte HCl bei gewöhnlicher Temperatur einige Tage mit salzsaurem Dimethylpiperidin zusammenbringt. Das salzsaure *Hydrochlordimethylpiperidin* ist eine harte Krystallmasse, aus deren abgekühlter wss. Lsg. Natronlauge das Hydrochlordimethylpiperidin als leichtes farbloses Öl abscheidet. Das Platinsalz desselben ist ein allmählich erstarrendes Öl, das Golddoppelsalz ein krystallinischer gelber Nd. von der Zus. $C_5H_{10}ClN(CH_3)_2.HCl.AuCl_3$. Erhitzt man das Hydrochlordimethylpiperidin (I) im Wasserbade, so erstarrt es, indem die Temperatur auf 150^0 steigt, zu einer harten, farblosen Krystallmasse, die nunmehr das Chlorid einer Ammoniumbase, nämlich *Dimethyl-α-methylpyrrolidinammoniumchlorid* (II) ist. Es hat also Umlagerung stattgefunden:

$$\overset{I}{CH_3.CHCl.CH_2.CH_2.CH_2N(CH_3)_2} = \overset{II}{\begin{smallmatrix}CH_2-CH(CH_3)\\CH_2\text{———}CH_2\end{smallmatrix}>N(CH_3)_2Cl.}$$

Von dieser Ammoniumbase wurden dargestellt ferner das Gold- u. das Platindoppelsalz und das Jodid.

Dimethyl-α-methylpyrrolidinammoniumchlorid zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen in Chlormethyl u. *Methyl-α-methylpyrrolidin*, dessen Formel oben angegeben wurde. Diese Base ist ein farbloses, nach Piperidin riechendes, alkalisch reagierendes, mit W. mischbares Öl, K. 96—97°, D_{15}. 0,799.

Vf. hat, wie oben bemerkt, die Einw. der HCl auch auf zwei andere Basen untersucht. Das *Butallylmethylcarbinamin* erhielt Vf., indem er die Methode von TAFEL (B. **19**. 1924) zur Überführung von Aldehyden u. Ketonen in primäre Basen auf Allylaceton anwandte. Die Base ist ein dünnflüssiges, nach Piperidin riechendes, mit W. in allen Verhältnissen mischbares Öl von stark alkal. Rk. K. 117—118°, D_{15}. 0,779, Formel s. o. Das salzsaure u. bromwasserstoffsaure Salz sind zerfließliche Krystallmassen. Bei Einwirkung berechneter Mengen von Jodmethyl u. methylalkoh. Kali auf die methylalkoh. Lsg. der Base entsteht *Butallylmethylcarbintrimethylammoniumjodid*, $CH_2{=}CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3)N(CH_3)_3J$, Krystalle, welche bei 199—200° schm. Das entsprechende Chlorid entsteht durch Einw. von feuchtem Chlorsilber auf das Jodid, u. zerfällt bei stärkerem Erhitzen in Chlormethyl und *Butallylmethylcarbindimethylamin*, dessen Formel man ebenfalls weiter oben angegeben findet. Farbloses, mit W. nicht mischbares Öl von betäubendem, an Piperidin erinnernden Geruch. K. 138—140°, D_{15}. 0,780.

Bei *Einwirkung von HCl auf Butallylmethylcarbinamin* entsteht das salzsaure *Hydrochlorbutallylmethylcarbinamin*, $CH_3.CHCl.CH_2.CH_2.CH(CH_3)NH_2$, als farbloser oder hellgelber Sirup, der über Ätzkalk allmählich erstarrt u. mit Platin und Gold Doppelsalze bildet. Aus der mit Eis abgekühlten wss. Lsg. scheidet Natronlauge *Hydrochlorbutallylmethylcarbinamin* als leichtes, farbloses Öl ab. Beim Erwärmen gesteht dasselbe unter äußerst heftiger Rk. zu salzsaurem *$\alpha\alpha_1$-Dimethylpyrrolidin*, aus welchem Natronlauge die Base selbst abscheidet. Farbloses Öl, mit W. mischbar, von stark alkal. Rk. u. intensivem Geruche nach Piperidin. K. 106—109°, D_{15}. 0,813. Durch Einw. von Jodmethyl darauf erhält man das *Dimethyl-$\alpha\alpha_1$-dimethylpyrrolidinammoniumjodid*. Das $\alpha\alpha_1$-Dimethylpyrrolidin aus Hydrochlorbutallylmethylcarbinamin ist dem nach TAFEL's Vorschrift dargestellten 2,5-Dimethylpyrrolidin in allen Stücken gleich.

Bei *Einwirkung von HCl auf Butallylmethylcarbindimethylamin* entsteht zunächst salzsaures *Hydrochlorbutallylmethylcarbindimethylamin*, aus welchem wiederum die Base abgeschieden werden kann, die beim Erwärmen in *Dimethyl-$\alpha\alpha_1$-dimethylpyrrolidinammoniumchlorid* u. weiter unter Abspaltung von Chlormethyl in *Methyl-$\alpha\alpha_1$-dimethylpyrrolidin* übergeht. Farbloses, nach Piperidin riechendes, mit W. nicht mischbares Öl von stark alkal. Rk. K. 114—117°, D_{15}. 0,801. Dasselbe ist identisch mit TAFEL's 1,2,5-Trimethylpyrrolidin.

Im Anschlusse an diese Arbeiten hat Vf. LADENBURG's α-Pipecolin nach HOFMANN's Methode abgebaut. Das nach LADENBURG's Methode dargestellte α-Pipecolin wurde durch Einw. von Jodmethyl in Dimethyl-α-pipecolinammoniumjodid (I) verwandelt. Beim Digerieren der wss. Lsg. des Ammoniumjodids mit feuchtem Silberoxyd entsteht eine stark alkal. Lsg. von Dimethyl-α-pipecolinammoniumoxydhydrat (II):

I	II
$CH_2<\begin{matrix}CH_2.CH(CH_3)\\CH_2—CH_2\end{matrix}>N(CH_3)_2J$	$CH_2<\begin{matrix}CH_2.CH(CH_3)\\CH_2—CH_2\end{matrix}>N(CH_3)_2OH.$

Erhitzt man das Oxydhydrat im Ölbade auf 140°, so entsteht statt des erwarteten Butallylmethylcarbindimethylamins eine isomere ungesättigte Base, welche Vf. *Pentallylcarbindimethylamin*, $CH_2{=}CH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2N(CH_3)_2$, nennt, gleichzeitig bildet sich W. Die Base ist ein farbloses, dem Piperidin ähnlich riechendes, mit W. nicht mischbares Öl von stark alkal. Rk. K. 143—145°, D_{15}. 0,767. Sie absorbiert, als salzsaures Salz auf 160° erhitzt, energisch HCl u. bildet *Hydrochlorpent-*

allylcarbindimethylamin, $CH_2.CHCl.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2N(CH_3)_2$, aus welchem Natronlauge die freie Hydrochlorbase als farbloses Öl abscheidet. Dieselbe zeigt beim Erhitzen im Wasserbade keine Neigung zur Ammoniumchloridbildung, erstarrt aber im Ölbade bei 120° unter starker Temperatursteigerung zu *Dimethyl-α-pipecolinammoniumchlorid (I)*, das bei stärkerem Erhitzen in Chlormethyl, u. *Methyl-α-pipecolin (II)* zerfällt:

$$\text{I} \quad CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH(CH_3)\\CH_2——CH_2\end{matrix}>N(CH_3)_2Cl \qquad\qquad \text{II} \quad CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH(CH_3)\\CH_2——CH_2\end{matrix}>NCH_3.$$

Letzteres (II) hat mit den anderen Basen übereinstimmende Eigenschaften. K. 126—128°, D_{15}. 0,826. Das Methyl-α-pipecolin des Vf's. ist identisch mit dem Methyl-α-pipecolin aus Dimethyl-α-pipecolinammoniumchlorid, das aus LADENBURG's α-Pipecolin dargestellt wurde.

Verwandelt man das Pentallylcarbindimethylamin in das Oxydhydrat $CH_2=CH.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2N(CH_3)_3OH$ u. unterwirft dieses der trockenen Destillation, so entsteht Diallyl, K. 60°, u. ein zweiter, mit diesem isomerer Kohlenwasserstoff C_6H_{10}, welcher bei 80—83° sd., vermutlich ein Umlagerungsprod. des Diallyls.

Auch bei dem Erhitzen des aus Butallylmethylcarbindimethylamin dargestellten Butallylmethylcarbintrimethylammoniumoxydhydrates entstehen dieselben Kohlenwasserstoffe. (A. **264**. 310—51. 21/7. Hannover. Chem. Lab. d. techn. Hochschule.)

SACHSSE.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Arthur Meyer, *Diastaseferment.* Die Abhandlung enthält eine Polemik gegen die Abhandlung O. KRABBE's (**90**. II. 395) über die Wirkung des Diastasefermentes. Vf. begründet eingehend, dafs er durch KRABBE's Thatsachen u. Auseinandersetzungen nicht zur Zurücknahme auch nur eines einzigen Satzes seiner von KRABBE angegriffenen Abhandlung gezwungen worden sei. (Bot. **9**. 238—43. 26/8.) SACHSSE.

E. Kramer, *Über einen rotgefärbten, bei der Vergärung des Mostes mitwirkenden Sprofspilz.* Es handelt sich hier um Pilze, die zur Klasse der Rosahefen gehören und nach HANSEN's Methode gezüchtet wurden. Als Ausgangsmaterial diente ein bei der Vergärung des Mostes gebildeter Bodensatz. Der Pilz bildet keine Sporen, gehört demgemäfs nicht zu den Saccharomyceten, entwickelt einen in W. ll. Farbstoff, der bei der Einw. von Säuren u. Alkalien verschwindet. In Dextroselsgg. ruft diese Rosahefe Alkoholgärung hervor; sie scheint zu den Oberhefen zu gehören. Nach 8-tägiger Gärung von 10%iger Zuckerlsg. wurden 4,5 Volumproz. A. gebildet, wobei die Lsg. einen angenehmen, mostartigen Geruch hatte. In saurer Lsg. ist die Vergärung lebhafter als in alkal., selbst 1,5% Weinsäure wirkt eher begünstigend, als hemmend auf die Gärthätigkeit. Saccharose wird vor der Vergärung zunächst invertiert, Maltose direkt vergärt; Laktose bleibt unangegriffen. (Österr. landw. Centralbl. **1** 30—45; CBk. **10**. 124—25.) PROSKAUER.

A. B. Frank, *Ein in einem Rohzuckernachprodukt gefundener gefärbter Pilz.* Von HERZFELD erhielt Vf. eine Probe Zucker, welcher von schwarzroten Massen durchsetzt war, die aus Pilzen bestanden. Es liefsen sich zwei verschiedene Pilzformen unterscheiden. Die Hauptmasse wird von sehr kräftigen, protoplasmareichen Pilzschläuchen und deren isolierten Gliedern gebildet, an denen man häufig eine endständige, grofse, ungefähr kugelige Erweiterung, nicht selten mit sporenartigen Einschlüssen beobachtet, nach denen der Pilz in die Familie der Saprolegniaceen oder Chytridiaceen gehören dürfte. Die Pilzschläuche sind vielfach farblos, in anderen ist das Protoplasma kontrahiert und von einem roten Farbstoff intensiv tingiert. Diese

letzteren sind augenscheinlich tot und haben sich mit einem in der Umgebung des Pilzes schon vorhandenen Farbstoff nachträglich gefärbt. Der zweite Pilzorganismus ist ein in großer Menge vorhandener kleiner Bacillus, der ohne Zweifel lebensfähig ist. Die Vermutung liegt nahe, daß der Bacillus der Erzeuger des in W. l. roten Farbstoffs gewesen ist. Es ist kaum zu bezweifeln, daß bei Verarbeitung dieses verpilzten Zuckers die darin enthaltenen lebensfähigen Pilze zu weiterer Verbreitung gebracht werden. (ZRüb. 1891. 662. August.) SACHSSE.

Alexander Herzfeld, *Das Auftreten rotfärbender Pilze im Rohzucker.* Die Mitteilung bezieht sich auf das von FRANK untersuchte Vorkommen (vgl. das vorstehende Ref.). Vf. hat gleich anfangs vermutet, daß ein Pilz, welcher den Farbstoff eingelagert enthält, sich nicht zu solchen Konglomeraten, wie die Klümpchen vorstellen, angehäuft haben könne, ohne daß ein geeigneter Nährboden vorhanden gewesen sei. Erörterungen in der betreffenden Fabrik haben diese Vermutung bestätigt u. als wahrscheinliche Ursache Verunreinigung des Zuckers mit Sirupteilchen ergeben, auf denen der Pilz sicher besser gedeihen konnte, als direkt auf dem Rohzucker. Der Pilz wirkt stark invertierend. (ZRüb. 1891. 663—67. August.) SACHSSE.

Pasquale Malerba, *Die Natur der von dem Gliskrobakterium gebildeten schleimigen Substanz.* (Forsetzung von **88**. 1392.) Zur Darst. der Substanz wurde normaler Harn in einer ERLENMEYER'schen Flasche aseptisch gesammelt, sterilisiert u. mit Kulturen des Bacterium gliskrogenum geimpft. Die Flasche wurde 24—36 Std. bei 37° gehalten, nach dieser Zeit enthält der Harn den höchsten Schleimgehalt. Derselbe wird dann mit A. gefällt, der Nd. wieder in W. gel., nochmals mit A. gefällt u. der Nd. mit einer durch Essigsäure angesäuerten Mischung von A. u. W. gewaschen. Nach abermaliger Lsg. u. Fällung des Nd. wurde derselbe mit einer ähnlichen mit Weinsäure angesäuerten Fl. ausgewaschen. So gelang es, die Substanz von allen in dem Harne vorhandenen Beimischungen (Farbstoffen, Uraten, Salzen) frei zu machen, abgesehen von Erdphosphaten, welche trotz des Auswaschens mit Essigsäure zurückblieben. Die erhaltene Substanz war weiß, schleimig, elastisch, sofort nach der Fällung in W. l., nach längerem Verweilen unter A. darin unl. In organischen Säuren ist sie in allen Fällen wl., in Mineralsäuren ll. Ihre Rkk. beweisen, daß sie ein N-haltiger Körper von der Art der Albumine oder ihrer Derivate ist. Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure erhält man weder eine reduzierende Substanz, noch Lävulinsäure. Die gliskrogenen Bakterien unterscheiden sich von anderen Bakterien, welche die Fl., in der sie wachsen, schleimig machen, in morphologischer Beziehung. (Z. **15**. 539—45. 18/8. Neapel. Physiol. Inst. d. Univ.) SACHSSE.

Emmerich, *Über die bakteriologisch-chemische Untersuchung von Wurst.* Der Wassergehalt von 21 Wurstproben betrug bei wenig haltbaren Sorten (des Münchener und Regensburger Handels) 40—60%, bei haltbaren 14—20% und 25%, der Fettgehalt im Minimum 18% bei Münchener Bratwürstchen, im Maximum 30—52% bei Salami. Die bakteriologische Unters. konstatierte in fast allen Proben den Bac. mesentericus neben anderen Bacillen u. Kokken. Dieselben stammten von den verwendeten Därmen her, durch entsprechende Behandlung der letzteren kann man die Haltbarkeit der Wurst sehr vergrößern. Letztere betreffend wurde konstatiert, daß ein NaCl-Gehalt von 5% die Entwickelung der Bakterien zwar hemmt, ein Zusatz von 8% dieselbe jedoch noch nicht verhindert. Das Austrocknen ist die Hauptursache der Haltbarkeit, der Fettgehalt spielt in dieser Richtung keine wesentliche Rolle. Konservierende Zusätze (Salicylsäure, Borsäure) sind überflüssig, da sie in den gewöhnlich angewendeten Mengen keine Wirk. haben. Salpeter hat selbst in Mengen von 5% keinen Einfluß. (PCH. **32**. 459. (17. u. 18/7.*] München, X. Vers. d. freien Vereinig. Bayer. Vertreter angew. Chem. in Augsburg.) PROSKAUER.

Marpmann, *Bakterien-Nährböden.* Vf. empfiehlt, von der Verwendung von käuf-

lichem Agar abzusehen und sich das Ausgangsmaterial selbst zu bereiten. Er maceriert 30 Tle. Sphaerococcus confervoides mit 1 l Wasser u. 2 Tln. HCl. 2 Stunden lang, wäscht dann mit W. aus, setzt zum Rückstande 700 Tle. W., 40 Tle. Glycerin, 20 Tle. Pepton liquid. Kochs, u. 2 Tle. geschlagenes Eiweifs, kocht 20 Minuten im Dampfcylinder, neutralisiert und filtriert durch Wildleder mittels Druckbirne. Als Ersatz für Gelatine wird Chondrin empfohlen. Dasselbe bereitet man aus Rippenknorpeln oder Ohrmuscheln durch Auskochen mit W., Entfernen des Perichondriums, worauf man die Knorpelstücke bei 2 Atm. im Papintopfe kocht. Ein Chondrinnährboden hat eine gröfsere Festigkeit, zerfliefst langsamer durch peptonisierende Bakterien u. schm. erst bei 30° C. Da Chondrinlsg. durch Alaun gefällt wird, so kann man dadurch Dauerpräparate von Plattenkulturen herstellen. (CBk. 1891. Hft. 4; PZtg. **36.** 522—33. 22/8.) Proskauer.

E. Laurent, *Untersuchungen über die Wurzelknöllchen der Leguminosen.* Die N-fixierenden Knöllchen der Leguminosen entstehen nicht spontan, sondern stets infolge einer Infektion von aufsen. Knöllchen bilden sich z. B. nur dann, wenn man jungen Erbsen ohne Wurzelauftreibungen den Knöllcheninhalt inokuliert. In intakte Wurzeln dringen Mikroben erst allmählich, nach Ablauf von 2—4 Tagen ein. Alles deutet darauf hin, dafs die N-fixierenden Mikroben nicht in autonomem Zustande in der Erde leben, sondern dafs ihre Keime nur durch die verfaulten Knöllchen dorthin gelangen. Diese Mikroben, von Frank Rhizobium leguminosum genannt, sind keine eigentlichen Bakterien, sondern sind morphologisch der von Metschnikoff auf Daphneen gefundenen Pasteuria ramosa sehr ähnlich. Beide Pilzformen hält Vf. für Vertreter einer zwischen den eigentlichen Spaltpilzen u. den niedrigsten Fadenpilzen stehenden Gruppe. Rhizobium kann sowohl in N-freien wie in N-haltigen Nährlsgg. kultiviert werden; es ist ein Aërobion, bedarf jedoch in Medien, welche frei von N-Verbb. sind, zu seiner Entwicklung eher des N als des O. (AJP. **5.** 105; ChZ. **15.** Rep. 231.) Hefelmann.

M. Kirchner, *Die Einwirkung des Chloroforms auf die Bakterien.* Wie Salkowski, so fand auch Vf., dafs sich unter Anwendung von Chloroformwasser ein keimfreies Blutserum darst. lasse. Chlf.-W. läfst sich auch für andere praktisch wichtige Zwecke verwerten. Weitere Verss. ergaben, dafs man nicht allein eiweifsführende Substanzen damit keimfrei aufbewahren kann, sondern dafs Chlf.-W. eine grofse Anzahl von Bakterien sehr schnell vernichtet, z. B. diejenigen der Cholera, des Typhus, des Milzbrandes, sowie den Staphylococcus aureus, während es die Sporen von Milzbrand und Tetanus ganz unbeeinflufst läfst. Auf Sporen wirkt Chlf. nicht einmal entwicklungsverzögernd, tötet jedoch etwa ausgekeimte Sporen sicher. Chlf. ist also kein Desinfektionsmittel, sondern ein wertvolles Antiseptikum, dafs die Gärung und Fäulnis hintanhält. Es wirkt nur in konz. Legg., nicht ungel., und bei sorgfältiger Verhinderung des Verdunstens. — Vf. empfiehlt Chlf.-W. zu folgenden praktischen Zwecken: 1. Zur Sterilisierung von Blutserum durch Zusatz von Chlf. im Überschufs. Es läfst sich leicht entfernen, ändert dessen Zus. u. Gerinnbarkeit nicht wesentlich und beeinträchtigt nicht dessen Verwendung als Nährboden. — 2. Zur Desinfektion der Leibwäsche bei Typhus u. Cholera, verdächtiger Milch u. Brunnenwassers, zur Desinfektion der Melkeimer etc. (Zusatz von $^1/_2$% Chlf.) Zur Desinfektion von Entleerungen ist es durch $Ca(OH)_2$ zu ersetzen. — 3. Zur Verbesserung verdächtigen Trinkwassers beim Heere auf dem Marsche u. im Kantonnement (3,75 g Chlf. pro Kopf.) — Zu Eingiefsungen per anum bei bakteriellen Darmerkrankungen, speziell der Sommerdiarrhoe der Kinder, vielleicht auch zur Wundbehandlung zwecks Reinigung der Haut u. Abspülung der Wunden wegen der Einw. auf den Staphylococcus aureus. Die Red. v. PRu. bemerkt, dafs Chloroformwasser von Stepp neuerdings rein empirisch gegen Typhus und Pneumonie innerlich empfohlen worden sei. (TMon. 1891. 407: PRu. **30.** 521—22.) Hefelmann.

Physiologische Chemie.

C. J. Lintner u. **A. Bungener**, *Chemie des Hopfens*. In seiner Arbeit über die Hopfenharze (**88**. 120) beschreibt HEYDUCK drei Substanzen, welche er als α-, β- u. γ-Harz unterscheidet. In dem α-Harze fanden sich nach einiger Zeit Krystalle, welche einer von BUNGENER's Hopfenbittersäure verschiedenen Säure anzugehören schienen. Vff. haben nun diese Krystalle im möglichst reinen Zustande gewonnen u. untersucht. Hiernach scheint dieser aus dem α-Harze erhaltene Bitterstoff identisch zu sein mit dem von LERMER erhaltenen u. ist zweifellos verschieden von BUNGENER's Hopfenbittersäure. Von letzterer unterscheidet sich derselbe aufser durch den F. (56°, BUNGENER's Säure schm. bei 92—93°) u. den C-Gehalt auch durch die viel gröfsere Löslichkeit u. durch eine gewisse Beständigkeit. (ZBr. **14**. 357—58. 18/9.) SACHSSE.

Karl Kresling, *Beiträge zur Chemie des Blütenstaubes von Pinus sylvestris*. Der Blütenstaub der gemeinen Kiefer, Pinus sylvestris, wie überhaupt der phanerogamen Gewächse ist noch wenig untersucht, und wurden nur zahlreiche Verss. ausgeführt, um zu entscheiden, ob das Bienenwachs im Körper der Bienen gebildet oder als solches schon präformiert mit dem Blütenstaub aufgenommen wird. Hierbei beschränkten sich die Versuche meistens darauf, festzustellen, ob die Ausbildung des Wachses im gleichen Verhältnis steht zu der Pollenaufnahme. A. v. PLANTA untersuchte den Pinuspollen auf seine chemischen Bestandteile. Unterss. liegen weiter vor von E. SCHULZE, A. FAMINTZIN und D. S. PRZYBYTEK. Die vom Vf. durchgeführte Unters. lieferte folgende Resultate: Der sand- und wasserfreie Pollen ergab 3°/₀ an Kalium und Phosphorsäure reiche Asche, ferner 11—12°/₀ Fett (F. ca. 40°), welches 5,24°/₀ Glycerin und 6,16°/₀ unverseifbarer Bestandtle. enthält, die aus Cholesterin, Myricylalkohol und wahrscheinlich auch aus einem niedriger schmelzenden Fettalkohol aus der Reihe des letzteren bestehen, ferner 87,85°/₀ Fettsäuren. Letztere bestehen aus 77,35°/₀ Ölsäure und 22,65°/₀ fester Fettsäuren (hauptsächlich Palmitinsäure, wenig Cerotinsäure). Säuren, mit F. zwischen dem der Palmitin- und der Cerotinsäure scheinen ebenfalls vorhanden zu sein. Von flüchtigen Säuren (Spuren) wurde nur Buttersäure sicher nachgewiesen. Gefunden wurden ferner: 0,895°/₀ Lecithin, 12,75°/₀ Rohrzucker, 7,4°/₀ Amyleme und keine Glykose. Ein die innere Zellwand bildendes Kohlehydrat lieferte beim·Kochen des Pollens mit $^1/_2$ Normalsalzsäure 11,7°/₀ Glykose, so dafs hierbei von letzterer im ganzen 33,1°/₀ gefunden wurden. — 19,06°/₀ Cellulose. Wenig Pflanzenschleim. Weinsäure und Äpfelsäure. 2,54°/₀ Stickstoff. Die Stickstoffsubstanzen sind Globulin, Nukleïne, Pepton, Albumine, substituierte Ammoniake und Ammoniak (0,094°/₀). Peptonisierende Fermente sind nicht vorhanden. Die durch W. gelösten u. durch Tannin fällbaren Eiweifsstoffe betragen 1,61°/₀. Durch nachherige Extraktion mit verd. Salzsäure und Natronlauge werden durch Tannin noch 1,595°/₀ Eiweifsstoffe gefällt. Nach diesen Extraktionen enthält der Pollen noch 0,681°/₀ der ursprünglichen Substanz Stickstoff, während der Stickstoff der durch diese Lösungsmittel gelösten und durch Tannin nicht fällbaren Substanzen etwa die Hälfte des Gesamtstickstoffs, nämlich 1,34°/₀, beträgt. Amidische Körper waren: 0,015°/₀ Xanthin, 0,021°/₀ Guanin, 0,085°/₀ Hypoxanthin, aufserdem eine kleine Menge einer stickstoffreichen Verb., des Vernins. (Ar. **229**. 389—425. 7/9. [1/6.] Dorpat. Pharm. Univ.-Lab.) WACHTER.

Paul Robert Liechti, *Studien über die Fruchtschalen der Garcinia Mangostana*. Zu den in Indien einheimischen baumartigen Garciniaarten gehören u. a. die Garcinia Morella und deren nächste Verwandte (Guttigarcinien), welche aus Einschnitten in der Rinde einen gelben Milchsaft ausfliefsen lassen, der, in Bambusröhren aufgefangen, in diesen erhärtet und das *Gummi-Gutti* des Handels darstellt. Letzteres dient als

Malerfarbe und als Arzneimittel und besteht nach CHRISTISON aus ca. 72% Harz, 23% Gummi und 5% W. — Eine weitere Art ist die Garcinia Mangostana mit ihren herrlichen Früchten. Von der tief dunkelpurpurroten Schale der letzteren löst sich leicht ein weifser, angenehm süfs schmeckender Kern. Die Schale selbst schmeckt herb und enthält hauptsächlich einen roten Farbstoff, einen Gerbstoff und das Mangostin. Zur Darstellung des Mangostins wurden die gepulverten Fruchtschalen zunächst mit k., dann mit w. W. ausgezogen, dann mit konz. A. h. erschöpft. Beim Eindampfen der wss. Auszüge schieden sich fortwährend braune, phlobaphenartige Massen aus, und entwickelte sich ein vanillinähnlicher Geruch. Das scharf bei 100° getrocknete alkoh. Extrakt wurde zur Entfernung der Beimengungen (Phlobaphen, Gerbsäure, Harz) mit absol. A., verd. Salzsäure oder Essigsäure, W., Tierkohle behandelt, und so schliefslich, teilweise auch unter Anwendung der Reinigung mit Blei und Schwefelwasserstoff das *Mangostin*, $C_{20}H_{22}O_5$, (F. 173°, hellgelbe Blättchen ohne Geruch und Geschmack, l. in A., Ä., Chlf., Essig etc., wl. in Bzl., unl. in PAe.) rein erhalten. Dasselbe färbt sich bei Abwesenheit von freier Säure mit Fe_2Cl_6 grünlichschwarz, löst sich mit grünlicher Fluoreszenz in Alkalien, verbrennt beim Erhitzen mit HNO_3 zu Oxalsäure, giebt bei der vorsichtigen Kalischmelze Baldriansäure, wird beim Behandeln mit Natriumamalgam in *Isomangostin*, $(C_{20}H_{22}O_5)_n$, (F. 127° unter teilweiser Zers., reduziert ammoniakal. Silberlsg. beim Kochen nicht, fluoresziert in der alkoh., alkal. Lsg. stärker als eine Mangostinlsg.), ein Isomeres oder Polymeres desselben, umgewandelt. — Die vom Vf. aus siamesischem Kuchengutti durch Lösen in A., Fällen mit W., Lösen in Ammoniak, Fällen mit Salzsäure, rein dargestellte *Gambogiasäure*, 71,186% C, 7,06% H, 21,754% O, (F. 92—96°, gelbbraunes, amorphes Pulver), gab bei der Oxydation mit Salpetersäure kein Mangostin, sondern einen Körper der Zus. 54,85% C, 5,82% H, 39,33% O, (Zers. oberhalb 250°, gelblich-weifs, l. in A., Ä., Alkalien etc., Geschmack bitterlich), dessen Verhältnis zur Gambogiasäure noch nicht klar ist. — Das Gummi-Gutti, welches sich in den Rinden der Gummi-Gutti-Garcinien befindet, kommt nach der anatomischen Unters. in schizogenen Sekretbehältern vor. Auch das Mangostin kommt in den Fruchtschalen in besonderen Gängen schizogenen Ursprungs vor, indem Vf. dasselbe nur in den Sekretbehältern, und zwar in ziemlich reinem Zustande in gelben Blättchen fand. (Ar. **229**. 426—39. 7/9. [22/6.] Bern. Pharm. Univ.-Lab.) WACHTER.

T. Cuthbert Day, *Der Einflufs der Temperatur auf keimende Gerste.* Mehrere Proben derselben Gerste wurden unter sonst gleichen Bedingungen bei verschiedenen Temperaturen — 38,3—43°, 50°, 55°, 60°, 65° und 70° F. — 10 Tage keimen gelassen, und die an jedem Tage entstandene CO_2 wurde gewogen, das am Schlufs erhaltene Grünmalz näher analysiert. Die Produktion von CO_2 steigt, wie aus diesen Vers. hervorgeht, mit der Temperatur, aber die Steigerung ist bei höherer Temperatur schwächer als bei niederer. Bei niederer Temperatur nimmt die Menge der täglich gebildeten CO_2 mit der Dauer der Keimung zu, je höher die Temperatur aber ist, um so eher tritt ein Maximum der CO_2-Bildung ein, nach welchem die Menge derselben abnimmt. Das Maximum wird bei 50 und 55° F. am fünften Tage erreicht, und von da bis zum Schlufs des Versuches sinkt die Bildung der CO_2 nur wenig, bei 65 und 70° nimmt die CO_2-Bildung bis zum dritten Tage schnell zu, von da bis zum Schlusse ebenso schnell ab. Das Gewicht der auf Trockensubstanz bezogenen, bei der Keimung entwickelten Würzelchen, steigt bis zu 55° schnell und nahezu gleich stark wie die CO_2-Bildung; während aber diese von 55—70° eine nur um wenig verminderte weitere Steigerung erfährt, bleibt das Gewicht der Würzelchen auch bei 70° nahezu gleich grofs wie bei 55°. In dem bei den einzelnen Keimungsvers. erhaltenen Grünmalz wurden bestimmt: Fett, Gesamtzucker, l. Kohlehydrate, die nicht Zucker sind (Amylane), Stärke, Cellulose, in W. bei 40° C. l., beim Kochen nicht koagulierende Stickstoff enthaltene Substanzen, bei 40° l. aber beim Kochen koagu-

lierende Stickstoff enthaltende Substanzen, feste in W. l. Substanzen, Umwandlungsprodd. der Stärke, die durch Einwirkung von Diastase bei 40° daraus entstehen. Bei 55° F. erreicht die Bildung des Zuckers ihr Maximum, die Menge der Stärke wird am meisten vermindert, die in W. l. Substanzen sind in gröfster Menge vorhanden, u. die Diastase ist am wirksamsten. (JCh. **59**. 664—77.) BODLÄNDER.

E. Drechsel, *Das Vorkommen von Cystin und Xanthin in der Pferdeleber.* Vf. hat einen Körper erhalten, der entweder nicht ganz reines Xanthin oder eine eigentümliche Substanz etwa von der Formel $C_{24}H_{30}N_{18}O_{10}$ war. Ferner wurde Cystin erhalten. Es scheint, dafs in der Leber des Pferdes der Stoffwechsel des Schwefels eine grofse Rolle spielt, wofür auch Schwefelkrystalle sprechen, die Vff. gelegentlich bei Darst. von Jecorin aus Pferdeleber erhalten hat. (DBR. 1891. 243—47. 11/9. Leipzig. Physiol. Inst.) SACHSSE.

E. Drechsel, *Der Abbau der Eiweifsstoffe.* Vf. erörtert zunächst in einer Einleitung die bisher bekannten Spaltungsprodd. der Eiweifskörper u. ihre Beziehungen zum Stoffwechsel. Der 2. Abschnitt handelt von den Spaltungsprodd. des Caseïns, über welche bereits früher (**89**. II. 92; **90**. II. 911) referiert wurde. Dabei ist zu beachten, dafs die beiden in der zitierten früheren Mitt. des Vf's. erwähnten Basen $C_7H_{12}N_2O_2$ und $C_8H_{14}N_2O_2$ identisch sind und die Formel $C_6H_{14}N_2O_2$ haben. Der anfängliche Irrtum war dadurch veranlafst worden, dafs das Chloroplatinat der Basen nicht, wie angenommen ward, Krystallwasser, sondern Krystallalkohol enthält (vgl. SIEGFRIED **91**. I. 588). Die Base $C_6H_{14}N_2O_2$, welche die Zus. einer Diamidocapronsäure besitzt, kann zwei Chlorhydrate bilden, eins mit einem Mol. HCl, dessen wss. Lsg. auf neutrales Lackmuspapier kaum sauer, auf Congopapier gar nicht reagiert, und ein zweites mit 2 Mol. HCl, dessen wss. Lsg. auf Lackmus und auf Congo stark sauer reagiert.

In der Mutterlauge der Base $C_6H_{14}N_2O_2$ findet sich unter den Spaltungsprodd. der Eiweifskörper noch eine zweite Base, welche in Form des Doppelsalzes $C_6H_{13}N_3O_2 \cdot HONO_2 + AgONO_2$ isoliert werden konnte. Höchstwahrscheinlich ist in dieser Formel 1 Mol. Krystallwasser anzunehmen, wonach sich die Bezeichnung richtet. Vf. nennt die Base $C_6H_{13}N_3O_2$ *Lysatin* oder, wenn die Formel $C_6H_{11}N_3O_2$ wäre, *Lysatinin*. Durch Kochen dieser Base mit Baryt entsteht Harnstoff, worüber die oben zitierten Referate zu vergleichen sind. (DBR. 1891. 248—65. 11/9.) SACHSSE.

Ernst Fischer, *Spaltungsprodukte des Leims.* Die Arbeit reiht sich als vierter Abschnitt der vorstehenden Mitt. von DRECHSEL über den Abbau der Eiweifsstoffe an. Vf. hat, gleichfalls nach der Methode von HLASIWETZ und HABERMANN, auf Veranlassung DRECHSEL's den Leim zersetzt und dabei gleichfalls die beiden Basen $C_6H_{14}N_2O_2$ und $C_6H_{13}N_3O_2$ oder $C_6H_{11}N_3O$ erhalten. Verf. bezeichnet die Base $C_6H_{14}N_2O_2$ als *Lysin* und weist nach, dafs dieselbe auch direkt beim Erhitzen des Leims mit Barythydrat (nach dem SCHÜTZENBERGER'schen Verfahren) entsteht. (DBR. 1891. 265—70. 11/9.) SACHSSE.

M. Siegfried, *Spaltungsprodukte der Eiweifskörper.* Über diese Arbeit, welche den fünften Abschnitt von DRECHSEL's Mitteilung bildet, ist bereits früher (**91**. I. 588) ausführlich referiert worden. (DBR. 1891. 270—73. 11/9.) SACHSSE.

S. G. Hedin, *Die Produkte der tryptischen Verdauung des Fibrins.* Sechster Abschnitt von DRECHSEL's Mitteilung. Vf. untersucht die Frage, ob nicht auch bei der Spaltung des Hemipeptons durch Trypsin die beiden Basen Lysin u. Lysatinin gebildet werden. Das Lysin (und wahrscheinlich auch das Lysatinin) sind in der Pankreasdrüse schon präformiert enthalten oder bilden sich bei der Selbstverdauung des Pankreas. Da aber bei der tryptischen Verdauung des Fibrins ganz ungleich mehr Lysin erhalten wird, als aus dem dabei angewandten Pankreas erhalten werden

könnte, so folgt mit völliger Sicherheit, dafs diese Base und wahrscheinlich auch das Lysatinin bei der pankreatischen Verdauung aus Fibrin entsteht. Nebenbei wurde auch noch die Entstehung einer fluoreszierenden Substanz beobachtet, die indes nicht weiter isoliert werden konnte. Vf. behält sich die Unters. dieser und anderer Prod. vor. (DBR. 1891. 273—78. 11/9. Leipzig. Physiolg. Inst.) SACHSSE.

John J. Abel u. **E. Drechsel**, *Neues Vorkommen von Carbaminsäure.* Der Harn der pflanzenfressenden Säugetiere unterscheidet sich bekanntlich von dem der fleischfressenden wesentlich dadurch, dafs er meist trübe entleert wird, u. zwar enthält der entstehende Bodensatz u. a. auch kohlensauren Kalk. Durch Kochen des Pferdeharns kann unter Austreibung von CO_2 dieser Nd. vermehrt werden. Am wahrscheinlichsten hat man diese Ausscheidung von $CaCO_3$ auf vorhandenen carbaminsauren Kalk zurückzuführen, dessen Lsg. nach DRECHSEL sich schnell ebenfalls unter Carbonatausscheidung trübt, während diese Zers. durch Ggw. von Ammoniak verlangsamt wird. Aus dieser Thatsache nahmen Vff. Veranlassung, den Pferdeharn auf carbaminsauren Kalk zu untersuchen, u. in der That gelang es, denselben nachzuweisen. Aus dem Vorkommen der Carbaminsäure im Harne des Pferdes ist mit Sicherheit zu schliefsen, dafs sie sich auch im Blute desselben findet. Hund (nach früheren Beobachtungen DRECHSEL's) u. Pferd, Fleischfresser u. Pflanzenfresser verhalten sich demnach in dieser Richtung gleich. Ein bedeutsamer Unterschied beider ist aber darin gegeben, dafs nur beim Pflanzenfresser diese Säure in den (alkalischen) Harn übergeht, während dies beim Fleischfresser nicht der Fall ist. Da nun die Carbaminsäure jedenfalls als Vorstufe des Harnstoffes zu betrachten ist, so mufs die Umwandlung in diesen im Organismus des Fleischfressers in viel gröfserem Umfange vor sich gehen als beim Pflanzenfresser. (DBR. 1891. 236—43. 11/9. Leipzig. Physiol. Inst.) SACHSSE.

J. Seegen, *Die Kraftquelle für die Arbeitsleistungen des Tierkörpers.* Vf. kritisiert die kürzlich (**91.** II. 636) erschienene Arbeit von PFLÜGER über die Quelle der Muskelkraft, die dieser in dem Eiweifs sucht. Nach den Verss. des Vfs. über die Zuckerbildung im Tierkörper ist der Blutzucker das Brennmaterial, welches dem Tierkörper für Wärmebildung und Arbeitsleistung dient. In allem Nährmaterial, welches zur Bildung des Blutzuckers dient, werden dem Körper die Spannkräfte zugeführt, welche denselben für seine Leistung befähigen. Auch bei reiner Fleischnahrung ist der Blutzucker die ausschliefsliche Kraftquelle für die Leistungen des Körpers, für Wärmebildung u. mechanische Arbeitsleistung. Nahezu das gesamte Nährmaterial wird für seine Bildung verwendet. (PAr. **50.** 319—29.) SACHSSE.

Eduard Pflüger, *Einige Erklärungen.* Dieselben beziehen sich auf die Kritik SEEGEN's (s. vorst. Ref.), welche Vf. in allen Punkten widerlegt. (PAr. **50.** 330—38.) SACHSSE.

Carl Jacobi, *Über das Schicksal der in das Blut gelangten Eisensalze.* Von den in das Blut injizierten Fe-Salzen gelangt in den nächsten Stunden nach der Injektion nur ein sehr kleiner Teil, ca. 10%, mit dem Harn, Darmsekret u. der Galle zur Ausscheidung, während die Hauptmasse (ca. 50%) in der Leber, der Rest in anderen Organen, wie Milz, Niere, Darmwand dysoniert wird. Diese Ablagerung ist in 2—3 Stunden vollendet, und nach dieser Zeit ist das Blut frei von eingeführtem Metall. (APth. 1891. 256; RPha. **2.** 91.) HEFELMANN.

Ellenberger u. **Hofmeister**, *Verdauung der Stärke bei Hunden.* Es ist unbekannt, in welcher Zeit u. mit welcher Schnelligkeit die von Hunden aufgenommenen Amylacen verdaut und resorbiert werden, und wieviel von dem in ihnen enthaltenen Stärkemehl unverdaut mit dem Kote abgeht. Um diese Lücke auszufüllen, haben Vff. eine Anzahl von Verss. ausgeführt, bei denen Reis mit bekanntem Stärkegehalt

zur Fütterung verwendet wurde. Die einzelnen Tiere wurden zu verschiedenen Zeiten nach der Mahlzeit, also während verschiedener Verdauungsstunden, getötet und der Inhalt des Verdauungsschlauches auf Stärke, Dextrin u. Zucker unters. Vergleicht man die Verdauung u. die Resorption der Stärke der Kartoffeln bei Schweinen mit der Verdauung der Reisstärke bei Hunden, wie sie sich nach diesen Verss. herausgestellt hat, so ergiebt sich, daſs die Hunde den Reis bedeutend schneller verdauen, als die Schweine die Kartoffeln. Bei den Schweinen war die Stärkeverdauung $3^1/_2$ Stdn. nach der Mahlzeit erst auf 54, bei den Hunden nach 4-stünd. Verdauung bereits auf 80% gestiegen. 6 Stdn. nach der Mahlzeit hatte der Hund etwa 88% der Stärke verdaut, während das Schwein $6^1/_2$ Stdn. nach der Mahlzeit erst 77% davon verdaut hatte. Die lebhafte u. schnelle Verdauung der Stärke durch Carnivoren ist sehr beachtenswert. Die Verdauung des Fleisches erfolgt durch Schweine sehr viel langsamer als die Verdauung der Stärke durch Hunde. 4 Stunden nach der Mahlzeit hatte das Schwein erst 40% des mit dem Fleische aufgenommenen Eiweiſses, der Hund dagegen 80% der genossenen Stärke verdaut, 8 Stdn. nach der Mahlzeit waren vom Schweine 82% Eiweiſs u. vom Hunde 98,3% Stärke verdaut. Bei einem Vergleiche der Verdauung des gekochten Fleisches und der gekochten Stärke durch Hunde ergiebt sich, daſs die Stärkeverdauung anfangs langsamer u. später viel lebhafter erfolgt als die Fleischverdauung, so daſs z. B. nach der sechsten Verdauungsstunde 67,8% Eiweiſs (vom Fleisch) u. 87,8% Stärke verdaut waren. Aus diesen Ergebnissen erklärt sich die Thatsache, daſs die Individuen nach einer aus gekochtem Reis bestehenden Mahlzeit sehr bald wieder hungrig werden. Schon 4 Stdn. nach der Mahlzeit ist der Mageninhalt auf eine so geringe Menge gesunken, u. die Verdauung des Reises so weit vorgeschritten, daſs das Gefühl der Leere des Magens u. des Hungers sich wieder einstellen kann.

Bei keinem der elf Versuchshunde, welche mit gekochtem Reis gefüttert worden waren, war im Mageninhalte Zucker nachzuweisen. Es fehlt also hier eine amylolytische Verdauungsperiode, wie sie nach früheren Unterss. bei Schweinen, Pferden u. Wiederkäuern zweifellos vorkommt. Nach früheren Unterss. findet die Amylolyse im Magen infolge der Wirkung des Speichelfermentes oder eines in den genossenen Nahrungsmitteln, bezw. in der beim Fressen aufgenommenen Luft enthaltenen diastatischen Fermentes statt. Diese drei in Betracht kommenden Fermente wirken nur in alkal., neutraler u. schwachsaurer Lsg. Die Ggw. einer 0,2%-igen Mineralsäure macht dieselben bereits wirkungslos. Das Speichelferment dürfte bei den Hunden wenig in betracht kommen, einmal weil der Hundespeichel an sich nur ein geringes diastatisches Vermögen besitzt, dann auch weil bei dem Hunde mit der Nahrung wenig Speichel in den Magen gelangt (weiche Nahrung wird ohne zu kauen geschluckt). Das Nahrungsmittelferment kann allerdings auch im Magen saccharifizierend wirken, wenn es im aktiven Zustand hineingelangt, für gewöhnlich fehlt aber diese Wirkung, weil die Hunde die pflanzlichen Nahrungsmittel in der Regel nur gekocht aufnehmen. Das Luftferment braucht zur Entfaltung seiner Wirksamkeit zu viel Zeit, u. es wird dann schon so viel Säure zugegen sein, daſs es überhaupt nicht mehr wirken kann.

Vff. haben auch die Säureverhältnisse des Mageninhaltes der Hunde bei Ernährung mit stärkemehlhaltigen Nahrungsmitteln untersucht, die nicht nur durch HCl, sondern auch durch saure Salze und organische Säuren (Milchsäure) bedingt sind. Im groſsen und ganzen beobachtet man ein Ansteigen des Säuregrades mit fortschreitender Verdauung. Auffallender Weise findet man auch bei den Hunden, daſs in den ersten Verdauungsstunden der Säuregrad in der linken Magenabteilung niedriger ist, als mitten und rechts, und daſs namentlich die HCl-Menge links eine sehr unbedeutende ist. Bei den Pferden und Schweinen erklärt sich diese auch bei ihnen stets vorkommende Verschiedenheit der Säureverhältnisse in den Magenabtei-

lungen leicht aus der anatomischen Einrichtung des Magens, auch bei dem Hunde sind Unterschiede in der Schleimhautbeschaffenheit der Magenabteilungen ersichtlich, u. man muſs daraus schlieſsen, daſs die linksseitige Abteilung der Magenschleimhaut bei der Verdauung wenig thätig ist, daſs sie wenig sezerniert. Der Säuregrad des Mageninhaltes der Hunde ist auch bei Amylaceennahrung erheblich höher, als derjenige gewisser Herbivoren und Omnivoren (Pferde, Schweine, Wiederkäuer). Gegen Ende der Verdauung tritt wieder ein Absinken des Säuregehaltes ein. (DBR. 1891. 212—26. 11/9. Dresden. Physiol. Abtlg. d. tierärztl. Hochsch.) Sachsse.

Otto Mugdan, *Über den Einfluſs einiger Arzneimittel auf Eiweiſsverdauung.* Die HCl in den üblichen Konzentrationen von 0,5—1,00 ist bei Ggw. von Rohrzucker, Gummi- und Agarlsg., sowie von Salepdekokt auf die Pepsinverdauung von geringerer Einwirk., als wenn sie allein gereicht wird. Dies konnte durch künstliche Verdauungen, sowie dadurch festgestellt werden, daſs einem Hunde, welcher durch Verabreichung von 350 g Fleisch, 50 g Fett und 200 g W. im Stickstoffgleichgewicht gehalten wurde, genau 21 Stunden nach Einnahme dieser Kost ein 5 cm langes, aus feinmaschigem Tüll bestehendes und durch eine Schnur verschlieſsbares Säckchen mit 1 g Hühnereiweiſs in den Magen eingeführt wurde. Diese Quantität wurde in $2^1/_2$ Stunden verdaut. Wurde dem Eiweiſs 20 g Rohrzucker zugefügt, so war die Verdauung fast völlig aufgehoben. Jedoch ist, da hierbei noch andere Störungen mitspielen, u. weitere Verss. den ersten Vers. keineswegs bestätigten, letzterem keine Beweiskraft zuzumessen. Aber diese Thatsachen sind deshalb von Wichtigkeit, weil sie die Verss. von Ogata (**85**. 665) zweifelhaft machen. Die auſserhalb des Tierkörpers angestellten Verdauungsverss. geben meist andere Resultate, als die im Tierkörper selbst ausgeführten. Bier oder Wein, Zucker oder Pflanzenschleim werden bei Salzsäuredarreichung eine ungünstige, bei Darreichung mit Pepsin allein eine günstige Wirkung zeigen. Man soll daher die therapeutische Wirkung der Salzsäure nicht durch Zusatz von Sirupen oder Gummi schwächen. (Bkl. **28**. 788—91. 10/8. Berlin. Chem. Lab. des pathol. Inst.) Proskauer.

Miessner, *Über die Wirkung des Allylalkohols.* Bei der Darst. des Allylalkohols in chemischen Fabriken ist eine einem A. ganz ungewöhnliche Gefährlichkeit beobachtet worden. Die Einatmung desselben ruft starke Sekretion der Augenlider und der Nase hervor und einen heftigen Druckschmerz des Kopfes. Der Allylalkohol ist in dem zur Denaturierung des Spiritus verwandten Holzgeist enthalten. Vf. stellte daher Verss. mit dem Allylalkohol und im Vergleich hierzu auch mit dem Propyl-, Äthyl- und Methylalkohol an, bei welchen er diese Verbindungen sowohl einatmen lieſs, als auch per os verabfolgte. Der Allylalkohol schädigt das Zirkulationssystem, bewirkt eine Gefäſserweiterung und eine Lähmung der Herzthätigkeit. Dem Allylalkohol geht jede narkotische Wirkung der Alkohole ab; diese narkotische Wirkung besitzen die Alkohole der gesättigten Reihe. Man kennt zusammengesetzte Körper, deren charakteristische Eigenschaften an eine Atomgruppe, wie die Amido-, die OH-Gruppe gebunden sind, und welche mit deren Veränderung auch die Wirkung wechseln. Als auffällig allen anderen Alkoholen gegenüber kommt dem Allylalkohol auſser den bereits erwähnten Wirkungen eine heftige Schleimhautreizung, die der Einatmung sowohl, wie der innerlichen Verabreichung folgt, zu, ferner der groſse Eiweiſsverlust der Versuchstiere und schlieſslich die Wirkung sehr minimaler Dosen, die das 50-fache des Propylalkohols erreichen. Letztere Wirkung läſst auch den mit Holzgeist denaturierten A. nicht mehr gleichgiltig erscheinen, besonders bei fortgesetztem Umgang mit demselben. (Bkl. **28**. 819—22. 17/8. Berlin. Chem. Abtlg. des physiol. Inst.) Proskauer.

Medizinische Chemie.

v. Fodor, *Zur Frage der Immunität durch Alkalisation.* Vf. wendet sich gegen die Mitteilung von S. CHOR (AJP. 1891. Nr. 5), welcher entgegen dem Vf. behauptet hat, dafs die Alkalisation des Organismus mit Natriumdicarbonat keine therapeutische Wirkung gegen Milzbrand besitze. (CBk. **10**. 7—8.) PROSKAUER.

Bombicci, *Über die Widerstandsfähigkeit des tetanischen Giftes gegen die Fäulnis.* Der Tetanusbacillus widersteht der Fäulnis sehr lange, mag sie an der Luft, im W. oder Boden vor sich gehen. Die Widerstandsfähigkeit war bei einer etwas höheren u. konstanten Temperatur gröfser, bei niedriger Anfangstemperatur des Vers. aber geringer. Im Fäulnisherde vermehren sich die Tetanusbacillen zunächst, später hört das Wachstum auf, es werden nur Sporen gefunden, und schliefslich lassen sich die Mikroorganismen nicht mehr nachweisen. Daneben geht gleichzeitig eine graduelle Abschwächung und der endliche Verlust der Virulenz des Tetanusbacillus einher. Bei der Fäulnis unter der Erde gelangen die Bacillen, wenn sie im Fäulnisherde verschwunden sind, in das benachbarte Erdreich, was Vf. eher einer Vermehrung daselbst, als einem Transporte durch filtrierendes Grundwasser zuschreibt. Dieser Übertritt des Tetanusbacillus in die Nachbarschaft wurde unter Sand nie beobachtet. Die Infektion des Boden liefse sich durch das Begraben tetanischer Kadaver im Sande wesentlich beschränken. (Riforma medica Nr. 227. 1360; CBk. **10**. 21—22.) PROSKAUER.

Wilhelm Ebstein und **Charles Sprague**, *Analyse gichtischer Tophi.* Nach einer kurzen, als klinischer Teil bezeichneten Einleitung von EBSTEIN teilt SPRAGUE die Ergebnisse seiner chemischen Unters. der ihm zu diesem Zwecke von EBSTEIN überlassenen Gichtknoten mit. Der erste derselben, welcher aus der Ferse eines Gichtkranken herausgeschnitten worden war, enthielt:

Harnsäure im Mittel	59,7 %
Tierische Materie	27,88 „
Natriumoxyd	9,3 „
Kaliumoxyd	2,95 „
Kalk	0,17 „

Daneben noch Spuren von MgO, Fe_2O_3, P_2O_5, S. Cystin, Oxalsäure u. Hippursäure waren nicht nachzuweisen, ebensowenig Carbonate. Die geringe Menge Eisen entfällt wohl auf das abgestorbene Gewebe, bezw. das in demselben enthaltene Blut. Jedenfalls mufs die vorhandene Nekrose des Gewebes, welche durch die mkr. Unters. nach Entfernung der Harnsäure nachgewiesen worden war, nur allein der in so grofser Menge vorhandenen Harnsäure zur Last gelegt werden. Von einer Verkalkung einer etwa vorher aus anderer unbekannter Ursache abgestorbenen Gewebspartie konnte nicht die Rede sein, da Ca nur in Spuren aufgefunden wurde. Auf den Gehalt des Tophus an Milchsäure oder deren Salzen konnte leider nicht geprüft werden, da derselbe in A. aufbewahrt worden war. Ein zweiter Gichttophus aus einer grofsen Zehe enthielt folgende Bestandteile:

Harnsäure	Tierische Materie	Natriumoxyd
61,27	26,45	12,28.

(VAr. **125**. 207—9. 13/8. Göttingen. Lab. d. med. Klinik.) SACHSSE.

H. Dreser, *Zur Toxikologie des Kohlenoxyds.* Mittels des HÜFNER'schen Spektrophotometers (**89**. II. 620) suchte Vf. zuerst die Frage zu beantworten, wie viele Prozente von dem Blutfarbstoffe eines Tieres (Kaninchen) bei dem Eintritt des Todes

in die CO-Verb. umgewandelt sind. Es wurde aus dem spektrophotometrischen Verhalten einer Lsg. des vergifteten Blutes das relative Verhältnis, in welchem das noch unverändert gebliebene O-Hb mit dem durch das Gift entstandenen CO-Hb gemischt ist, festzustellen vers. Der Tod trat ein (wenn die Erstickungskonvulsionen vermieden sind), sobald die respiratorische Kapazität des Blutes für O auf durchschnittlich 30% herabgegangen ist. Bei besonders langsam ausgeführter Vergiftung kann die respiratorische Kapazität bis gegen 20% sinken. Es kommt also selbst in den stärksten Graden der CO-Vergiftung nie zu einer vollständigen Verdrängung des O aus dem Blute. In zweiter Linie wurde die Frage festzustellen versucht, wie weit bei einem in CO-haltiger Luft vergifteten, ohnmächtig und hilflos gewordenen Individuum der O-Gehalt des Blutes heruntergegangen sei, u. wie sich die Wiedererholung vollziehe. Hierbei wird gezeigt, dafs die Inhalation reinen Sauerstoffes für die Therapie der CO-Vergiftung von wesentlichem Vorteil ist. Die dosis letalis beträgt für ein Kaninchen rund 0,0115 g pro Kilogramm Tier; um einen 70 kg schweren Menschen zu töten, wären demnach 0,805 g CO nötig. Die Kohlenstoffmenge, welche in Form von CO vom Organismus aufgenommen den Tod herbeiführen könnte, beträgt hiernach nur 0,345 g Kohlenstoff.

Behufs gerichtlichen Nachweises hat Vf. am Hüfner'schen Apparat die Werte der vier Extinktionskoeffizienten, je 2 für O-Hb und je 2 für CO-Hb bestimmt. Der Wert σ_o betrug im Mittel 1,557, σ_c 1,128, der Wert $m = \frac{\varepsilon_o}{\varepsilon_c} = 1{,}419$, und der Prozentgehalt des noch unverändert gebliebenen O-Hb beträgt für Menschenblut $x = \frac{1{,}419\,(\sigma - 1{,}128)}{0{,}419\ \sigma - 0{,}043}$. (APth. **29**. 119—34. 3/7. Tübingen.) Proskauer.

Marpmann, *Tuberkulinum Kochii.* Wss. Lsgg. des Tuberkulins trübten sich nach einigen Tagen u. wiesen grofse Mengen von Mikroorganismen auf. 0,5%ig. Carbolwasser erhöhte die Haltbarkeit der Lsgg. nicht, 2—3%ig. Carbolwasser lieferte damit Trübungen bis Ndd. Verf. schlägt angesichts seines Befundes vor, Tuberkulinlsg. in Form von Glasröhrchen, die für eine Injektion ausreichen, aufzubewahren. Da Tuberkulinlsg. durch längere Einw. von Dampfstrom unwirksam, durch kurzes Erhitzen aber nicht sicher sterilisiert wird, so empfiehlt Vf. ein kombiniertes Verfahren unter Anwendung kurzer Erwärmung, u. fordert, dafs nur die sterilisierte Lsg. von Tuberkulin, wie auch von Cantharidin u. anderen subkutan angewandten wss. Lsgg. dispensiert werden dürfe. Tuberkulin stellt eine braune, neutrale, nach Fleischpepton riechende Fl. von D. 1,17 dar, welche in W. in allen Verhältnissen klar l. ist. Die einprozentige Lsg. giebt mit Gerbsäure 2%ig. Carbolsäure, Pikrinsäure, $AuCl_3$, $AgNO_3$, $CaSO_4$, $PtCl_4$ u. $Hg_2(NO_3)_2$, mit $SnCl_2$, Pb-Acetat, $ClKJ_4$, Lugol'scher Lsg. u. A. im Überschusse Trübung, während $FeSO_4$, $FeCl_3$, $K_4Fe(CN)_6$, $K_2Cr_2O_7$, KSCN, $(NH_4)SCN$, Cu-Acetat keine Trübung liefern. Das Mikrospektrum zeigt Absorption von Blau bis Violett u. einen schwachen Streifen im Gelb. Der Ätherextrakt der konz. alkal. Lsg. ergab einen in W. l. Rückstand, fällbar durch Gerbsäure. Lebende Tuberkelbacillen fand Vf. nicht in den Originalpräparaten, wohl aber Spaltpilze. (PCH. **32**. 205; RPha **2**. 90) Hefelmann.

J. Hertel, *Das Verhalten des Koch'schen Tuberkulins gegen Reagenzien.* Die Angaben des Vfs. decken sich in allen Stücken mit denjenigen Marpmann's (vergl. vor. Referat.) (PRu. **30**. 135; RPha. **2**. 91.) Hefelmann.

Martin Hahn, *Über die chemische Natur des wirksamen Stoffes im Koch'schen Tuberkulin.* Vf. verwendete ein von Klebs aus dem Originaltuberkulin durch Fällen mit absol. A. u. Nachwaschen des Nds. mit Chlf. hergestelltes Präparat, das Tubercul. depuratum. Dasselbe wurde in W. gel., die leicht alkal. Fl. mit Essigsäure neutrali-

siert u. in die Lsg. Ammonsulfat bis zur Sättigung eingetragen. Der hierbei entstandene flockige, gelblich weifse Nd., mit konz. $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. nachgewaschen u. in wenig W. gel., gab folgende Rkk.: 1. Mit MILLON's Reagens beim Sd. deutliche Rotfärbung; 2. beim Sd. u. Ansäuern keine Fällung; 3. mit reiner HNO_3 (D. 1,2) nach Zusatz von 1—2 Tropfen deutlicher Nd., der sich schon in der Kälte bei weiterem Zusatz löst. Zugefügte Natronlauge bewirkt orangerote Färbung; 4. mit Pikrinsäure starker gelber, flockiger Nd.; 5. mit Essigsäure und Ferrocyankalium schwache Trübung; 6. mit Natronlauge u. $CuSO_4$ rote Biuretrk.; 7. mit Bromwasser starker gelber Nd., keine Violettfärbung. Die Substanz bewirkte nach subkutaner Injektion bei Meerschweinchen und beim Vf. selbst Temperaturerhöhung, und bei Tuberkulösen (Lupuskranken) die charakteristischen Erscheinungen. Die Substanz ist dialysierbar. Die wss. Lsg. des obigen A.-Nd. giebt mit $MgSO_4$, mit NaCl erst nach Ansäuern mit Essigsäure einen flockigen Nd., der sich in der Wärme l., solange die Lösung noch nicht mit NaCl gesättigt war, beim Erkalten wieder erscheint. Gegen Fibrin zeigte die Lsg. des Nd. keine verdauende Kraft, was auf die Abwesenheit eines Enzyms hinweist; auch Stärke wurde davon nicht invertiert. Die wirksame Substanz des Tuberkulins ist demnach eine Albumose. (Bkl. **28**. 741—44. 27/7. Berlin. NENCKI's Lab.) PROSKAUER.

G. Klemperer, *Über den Stoffwechsel Tuberkulöser unter der Koch'schen Behandlung.* Die Stoffwechselverhältnisse sind bei der Tuberkulose verschiedene, wie bei anderen Krankheiten; bei jener findet nur selten ein gesteigerter Eiweifsstoffwechsel statt. Unter dem Einflufs der Krankheit selbst scheidet der Kranke mehr N aus, als ein Gesunder, so dafs die Phthise mit einzelnen Intoxikationszuständen Ähnlichkeit besitzt u. sich auch im Stoffwechsel als solcher darstellt. Das KOCH'sche Mittel treibt den Eiweifsumsatz stärker in die Höhe, wie viele andere Heilmittel; in gewissem Sinne ist diese Steigerung vom Fieber abhängig, sie ist eine wirklich toxische Wirk. des Mittels. Bei beträchtlicher Atemnot sind beträchtliche Eiweifsumsetzungen vorhanden. Von der dritten Woche an war bei keinem Kranken eine Steigerung des Eiweifsstoffwechsels mehr nachweisbar, selbst dann, wenn noch Temperatursteigerung vorhanden war. Schliefslich gewöhnt sich der Kranke an das Mittel, u. damit steht auch der N-Umsatz in Beziehung. (Bkl. **28**. 734. 20/7. [16/2.*] Verein für innere Med. Berlin.) PROSKAUER.

J. Bardach, *Untersuchungen über die Funktion der Milz bei Infektionskrankheiten.* Früher hatte Vf. gezeigt, dafs der Milz vorzugsweise eine phagocytäre Funktion zukomme, u. dafs die Milz das Blut gegen das Eindringen der Mikroben schützt u. die Phagocyten des Organismus erzeugt. Zur Stütze seiner Behauptungen gegenüber FODOR, LUBARSCH u. KOURLOFF hat Vf. jetzt 70 Kaninchen untersucht. Nach ROUX u. CHAMBERLAND werden Kaninchen gegen Milzbrand dadurch immun, dafs man ihnen die Bacillenkulturen in einer ersten Impfung direkt in das Blut einführt u. eine zweite Impfung der Bacillen unter die Haut vornimmt. Bei der ersten Impfung verschwinden die Bacillen sehr schnell aus dem Blute u. finden sich sehr bald hauptsächlich in der Milz wieder u. der Organismus wird dadurch gegen die zweite Impfung immun. Vf. impfte nun 35 normale Kaninchen u. 35 Kaninchen, deren Milz exstirpiert war. Alle normalen Kaninchen blieben gesund, von den entmilzten starben 26, wohl infolge des Mangels der Milz. Letztere spielt daher unter den Organen, welche die Wirksamkeit der Milz bedingen, die erste Rolle, ist indessen nicht das einzige Immunität erzielende Organ, da in neun von 35 Fällen die entmilzten Kaninchen gegen die erste Impfung resistent waren. (AJP. **5**. 40; ChZ. **15**. Rep. 230.) HEFELMANN.

O. Metschnikoff, *Beitrag zum Studium der Milzbrandimpfung.* Wie Vf. fand, üben die Bacillen bei der Einimpfung des Milzbrandes ihre Wirkung durch Vermehrung an der Einstichstelle aus, ohne sich jedoch notwendiger Weise im Organismus

verbreiten zu müssen, da sie nur ausnahmsweise u. sehr wenig tief in die Organe eindringen. Die Impfung wird daher durch die Prodd. der Bacillen bewirkt, welche von der Einstichstelle aus in die Organe diffundieren. Die Bacillen werden an der Impfstelle durch Mikro- u. Makrophagen getötet. Das Wesen der Impfung besteht zweifellos in der Angewöhnung der Zellelemente an die giftigen Prodd. der Bacillen; denn in einer zellenfreien Organflüssigkeit geimpfter Tiere entw. sich sowohl die Impfstoffe als auch der Virus normal, während sie im Organismus durch Einwirkung der Zellen zers. werden. (AJP. **5.** 145; ChZ. **15.** Rep. 230.) HEFELMANN.

Trapeznikoff, *Über das Schicksal der Spaltspilzporen im tierischen Organismus.* Vf. zieht aus seinen Verss. folgende Schlüsse: Die pathogenen Sporen können in bestimmten Fällen durch amöboide Zellen (Leukocyten u. Phagocyten) des tierischen Organismus getötet werden. Bestimmte pathogene Sporen keimen jedoch aus und bringen im immunen tierischen Organismus neue Bacillen hervor. Sofort nach dem Eindringen der Sporen in den immunen Organismus beginnt eine Ansammlung von Leukocyten, welche diese Sporen einverleiben u. verzehren. Wird aber der Phagocyt geschwächt u. stirbt ab, so keimen die von ihm ergriffenen Sporen aufs neue wieder aus. Deren Bacillen u. Fäden können jedoch von Leukocyten aufs neue ergriffen u. dann getötet werden. Die in Leukocyten eingeschlossenen Sporen können von den Leukocyten in alle Organe des Körpers verschleppt werden u. dort lange virulent bleiben u. werden zumeist nur in ihrer Entw. gehemmt. Die Säfte des lebenden Organismus töten die Sporen nicht ab. Die Leukocyten nicht immuner Tiere ergreifen ebenfalls pathogene Sporen; letztere sind jedoch in der Mehrzahl, bleiben siegreich, keimen aus u. führen durch Vermehrung den Tod des Tieres herbei. (AJP. **5.** 362; ChZ. **15.** Rep. 230.) HEFELMANN.

M. Arustamoff, *Über die Natur des Fischgiftes.* Vorläufige Mitteilung. Verf. hatte Gelegenheit, elf Fälle von Vergiftungen, hervorgebracht durch den Genufs von Fischen (Lachs, Hausen, Ssewrjuga, eine Störsorte), welche im rohen Zustande verzehrt wurden, zu beobachten. Es wurden Bacillen aus dem Fischfleisch gezüchtet, welche bei Tieren Erkrankungen mit den Symptomen der Fischvergiftung hervorriefen. (CBk. **10.** 113—19. 11/8. [17/4.*] Astrachan. Ges. Astrach. Ärzte.) PROSK.

Roux, *Über Immunität, deren natürliches Vorkommen u. künstliche Erzeugung.* Die Immunität gegen Infektionskrankheiten ist einmal durch Einimpfung geschwächter Kulturen der Bakterien, dann durch die Stoffwechselprodukte derselben zu erzielen. Letztere durch Filtrieren mittels Chamberlandkerzen zu erhalten, ist nicht zu empfehlen, da die Thonfilter chem. Stoffe zurückhalten; besser ist das Abtöten der Bakterien durch die indifferenten äther. Öle, z. B. Senfgeist. Die immunisierenden chem. Stoffe rechnet Vf. zu den Enzymen. Die Stoffwechselprodd. wirken in kleinen Dosen immunisierend, in gröfseren krankheitserregend. Die immunisierenden scheinen jedoch mit den giftigen Stoffen nicht identisch zu sein. Bei Milzbrand u. Pneumonie hält die Schutzimpfung mit den chem. Produkten des Stoffwechsels der Bakterien nicht so lange vor, als mit den abgeschwächten Krankheitserregern selbst. Aus allen bisher vorliegenden Beobachtungen läfst sich die Immunität nicht aus der bakterienfeindlichen Wirkung der Körpersäfte erklären, obwohl man aus Organen solche Stoffe isoliert hat, welche Bakterien vernichten. Dagegen läfst sich die Erscheinung durch die METSCHNIKOFF'sche Phagocytentheorie deuten. Bei empfänglichen Tieren haben sich z. B. die Milzbrandbacillen schon nach einigen Stunden vermehrt, es bildet sich ein Ödem, das klare Fl. mit Bacillen u. Leukocyten enthält. Dasselbe nimmt allmählich zu, die benachbarten Lymphdrüsen schwellen an, die Bacillen dringen in den Kreislauf ein, und der tödliche Ausgang naht heran. Beim vaccinierten Kaninchen vermehren sich auch die Bacillen anfangs, das zuerst klare Exsudat trübt sich aber dann, die darin enthaltenen Wanderzellen werden zahlreicher, während die freien

Bacillen verschwinden, indem der gröſste Teil derselben von Leukocyten aufgefressen wird, in deren Inneren sie bald Degenerationserscheinungen zeigen. Das Tier bleibt gesund. Die Phagocyten (teils weiſse Blutkörperchen, teils Endothelien) haben einen gemeinsamen mesodermalen Ursprung und besitzen die gemeinsame Fähigkeit, aufgenommene Körperchen zu verdauen. Verdauungserscheinungen sind auch an den durch Phagocytose vernichteten Bakterienzellen wahrzunehmen. Bei den widerstandsunfähigen Tierspezies bleiben die Mikroben frei, und die Phagocytose fehlt. Diese Thätigkeit der Leukocyten wird durch Prodd. der Bakterienthätigkeit hervorgerufen, von denen einige auf erstere anlockend, andere abstoſsend wirken (Chemotaxis). Sobald die Infektionserreger sich im Körper vermehren, bilden sie anlockende Substanzen; je virulenter sie sind, um so energischer sind auch seine Gifte, die sie erzeugen. Daher werden die herzuwandernden Zellen in ihrer Wirksamkeit gelähmt und zur Phagocytose unfähig. Bei einem durch Schutzimpfung künstlich immunisierten Tiere dagegen existiert eine gewisse Angewöhnung der Zellen, welche dieselben befähigt, die Mikroben aufzufressen, bevor letztere noch bemerkenswerte Mengen von Toxinen gebildet haben. Erworbene Immunität besteht also in der Angewöhnung der Phagocyten an die Bakterienprodukte, die natürliche Immunität ist uns weniger zugänglich.

Buchner erkennt in der Discussion die Phagocytose nicht in diesem Umfange an, vielmehr sind es die in den Gewebssäften vorhandenen schützenden Stoffe, welche Eiweiſsnatur besitzen, sehr labiler Natur sind, d. h. aus dem aktiven in den unwirksamen Zustand übergehen, und die Buchner daher *Alexine* nennt, die Immunität bewirken; die Phagocytose sei meist nur etwas Sekundäres. Die Bakterienproteïne hat man bisher bei der Erklärung der Immunität etc. noch nicht berücksichtigt, u. doch erscheinen dieselben hier ebenso wichtig, wie die spezifischen Toxine. (MMW. **38**. 653—56. 15/9. [12/8.*] VII. Intern. hyg. Kongreſs. London.) Proskauer.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

G. Recknagel, *Zur Hygiene der Wohnung.* Die Mitteilungen des Vfs. beziehen sich darauf, einmal für alle Fälle das Maſs des natürlichen Luftwechsels angeben zu können u. zweitens die Berechnung des Luftwechsels zu erleichtern. Für letzteren Fall vereinfacht Vf. die Formel von Hagenbach u. selbst die Werte in zwei Tabellen ausgerechnet zusammen. Es stützt sich dieselbe auf die Pettenkofer'sche Kohlensäurebestimmung; die eine der Tabellen bezieht sich auf kleine, die zweite auf gröſsere Luftwechsel. Die erstere giebt für die Zeiten 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 120 Minuten u. die Lufterneuerungen von 0,10—1,00 (von 2 zu 2 Hunderteln) die Werte obiger Funktion an. Die zweite Tabelle unterscheidet sich von der ersten dadurch, daſs die Lufterneuerung von 1,0—3,0 von $^1/_{10}$ zu $^1/_{10}$ fortschreitet. Durch Beispiele erläutert Vf. den Gebrauch seiner neuen Berechnungsart. Man beseitigt durch die Tabelle jene Ungenauigkeit, welche durch Vernachlässigung der CO_2-Produktion des Beobachters entstanden ist. (SBayr. 1891. 5—22. [3/1.*].) Proskauer.

W. Marcet, *Die Wirkungen der Einatmung von Kohlensäure auf den Menschen.* Die durch Einatmung von CO_2 hervorgerufenen Wirkungen hängen wesentlich von der Schnelligkeit der Aufnahme ab. Die plötzliche Einatmung von Luft, die eine groſse Menge CO_2 enthält, kann Bewustlosigkeit und Tod veranlassen, während dieselbe Luft einige Zeit gefahrlos eingeatmet werden kann, wenn der CO_2-Gehalt allmählich gestiegen ist. (VII. intern. Kongreſs für Hygiene u. Demographie, London; DCh. **6**. 285.) Bodländer.

J. H. Garret, *Einwirkung von Wasser auf Blei.* In Leitungsröhren wird das

Blei, ehe es in Lsg. geht, oxydiert; diese Oxydation erfolgt durch den im W. gel. Sauerstoff oder durch den Sauerstoff des W., der durch direkte Bleiwirkung oder bei Ggw. fremder Metalle infolge elektrolytischer Prozesse frei wird, oder u. hauptsächlich durch Reduktion der im W. enthaltenen Nitrate und Nitrite; die letzteren wirken, indem sie sich zu Nitraten oxydieren, als Sauerstoffüberträger, und machen die Auflösung des Bleis bei Luftzutritt kontinuierlich. W., welches durch einen Gehalt an Carbonaten alkalisch ist, wirkt nur auf frische Bleiröhren ein, weil sich schnell eine schützende Schicht bildet, die wahrscheinlich aus einem basischen Bleicarbonat besteht. Auch Phosphate und Silikate begünstigen die Bildung einer schützenden Schicht. CO_2 bringt zuerst Blei als Bicarbonat in Lsg., dann wird dieses durch das PbO ausgefällt, und dadurch erklären sich die einander widersprechenden Angaben, ob CO_2 Blei in Lsg. bringt oder eine unl. Schicht bildet. Die Einwirkung von W. auf Blei wächst mit der Temperatur und ist bei 50° am lebhaftesten. (VII. intern. Kongreſs für Hygiene u. Demographie, London; DCh. **6.** 284—85.) Bodländer.

K. B. Lehmann, *Hygienische Bedeutung des Kupfers.* Die Giftigkeit des Kupfers wird nach der Ansicht des Vf's. überschätzt, u. man kann bis 200 mg Cu auf einmal mit einem reichlichen Mahle in den Körper einführen, ohne daſs es bemerkt wird. Nur grünspanhaltige Gefäſse, nicht kupferne überhaupt, können bei Anwendung zur Speisenbereitung akute Vergiftung herbeiführen; oft sind Ptomaïne oder Toxalbumine Ursachen von Vergiftungserscheinungen, die auf Kupferaufnahme zurückgeführt werden. Eine chronische Kupfervergiftung existiert nach der Ansicht des Vf's. weder bei Menschen, noch bei Tieren. Die Verwendung von kupferhaltigen Farben für Konserven, soll nur deshalb verboten werden, weil die Gefahr des Miſsbrauchs durch zu groſse Zusätze vorliegt, und weil die Gegenstände durch den Zusatz nicht verbessert werden. Eine Kupfervergiftung kann bei einem Erwachsenen erst angenommen werden, wenn wenigstens 200 mg resorbiert worden sind. (VII. intern. Kongreſs für Hygiene u. Demographie, London; DCh. **6.** 285.) Bodländer.

A. Tschirch, *Über das Färben von Nahrungs- und Genuſsmitteln mit natürlichen und künstlichen Farbstoffen.* Aus der historischen Einleitung der Arbeit Vfs. sei hervorgehoben, daſs man erst Ende der 60er Jahre begann, die künstlichen Teerfarbstoffe wegen ihres As-Gehaltes zur Färbung von Nahrungsmitteln zu verwerfen, daſs die Bedenken gegen dieselben auch nicht verschwanden, als die Anilinfabriken Anfang der 70er Jahre das As-Verfahren verlieſsen. Aktuell wurde die Frage wieder, als in Bremerhafen ein Todesfall durch Färbung mittels Dinitrokresol, u. in Frankreich Intoxikationen durch unreines Corallin herbeigeführt wurden, so daſs sich nunmehr die Gesetzgebung in vielen Staaten mit dieser Frage befaſste. — Vf. zählt von sicher giftigen Farbstoffen folgende auf: Safranin (ein Abortivum), Berberidin, Pikrinsäure, Dinitrokresol. Martiusgelb, verdächtig Aurantia, von Azofarbstoffen giftig nur Metanilgelb u. Orange II. Die Farbstoffmengen indessen, welche zum Färben von Nahrungsmitteln verwendet werden, sind nach dem Vf. so gering, daſs eine Intoxikation bei einmaliger Inkorporierung kaum zu befürchten wäre, wenn nicht durch die akkumulative Wirkung häufigen Genusses eine Abwehr dringend geboten wäre. Für die Berner Regierung schlägt Vf. folgende Verordnung vor: „Gesundheitsschädliche Farbstoffe wie die Verbb. der Metalle u. Metalloide, Sb, As, Ba, Pb, Cd, Cr, Cu, Hg, Ur, Bi, Zn, Sn dürfen, ebenso wie Gummi Gutti, zur Herstellung von Nahrungs- u. Genuſsmitteln nicht verwendet werden. Die Verwendung von Teerfarbstoffen zum Färben der Getränke (mit Ausnahme der Liköre) u. des Essigs ist verboten. Alle anderen Nahrungs- u. Genuſsmittel dürfen von den Teerfarbstoffen weder Corallin, Dinitrokresol (Safransurrogat), Pikrinsäure, Martinsgelb, noch Nitrofarbstoffe überhaupt (mit Ausnahme von Naphtolgelb u. Brillantgelb), noch ferner Metanilgelb u. Chrysaurin (Orange II) oder Safranine enthalten. Die Verwendung

aller übrigen Teerfarbstoffe geschieht unter Verantwortlichkeit der Fabrikanten und Verkäufer der betr. Farbstoffe u. der damit gefärbten Nahrungs- u. Genufsmittel". (Das deutsche Gesetz von 9/7. 1887 lautet im §. 1 ähnlich; nicht verboten sind darin Bi u. die vom Vf. genannten Teerfarbstoffe aufser Corallin u. Pikrinsäure, nicht geboten ist darin die Verantwortlichkeit der Fabrikanten etc. von Teerfarbstoffen überhaupt zum Färben von Nahrungsmitteln etc. D. Ref.).

Die natürlichen Farbstoffe gelten allgemein deshalb für unschädlich, weil ihre Giftigkeit experimentell noch nicht erwiesen wurde. Zur Erhaltung der grünen Farbe der Konserven von Gemüse wird bekanntlich Na_2CO_3 oder $CuSO_4$ zugesetzt. Im ersteren Falle bildet sich ein ziemlich beständiges Na-Salz der Chlorophyllinsäure, im letzteren Falle das viel beständigere *Cu-Salz der Phyllocyaninsäure*, schwarze, von der Fläche stahlblau schimmernde Lamellen, in denen Cu erst nach der Veraschung nachweisbar ist. Diese Verb. bildet sich stets, wenn alkoh. Chlorophylllgg. in Cu-Blasen destilliert werden, oder wenn man grüne Pflanzenteile mit $CuSO_4$ durchtränkt. Sie ist mit prächtig grüner Farbe ll. in A., swl. in Ä. u. unl. in PAe., wird selbst von konz. Säuren nicht gel., ja nicht einmal in der Farbe verändert. Zeigt keine rote Fluoreszenz in A.; enthält ca. 9% CuO. Zur Färbung mittels dieses Salzes sind nur minimale Mengen Cu erforderlich, da tiefgrüne Blätter nur $2-4\%$ Chlorophyll in aschefreier Trockensubstanz enthalten. Die Maximalgrenze 4 mg Cu pro 100 g Konserve, welche Brouardel u. Galipe zulassen, möchte Vf. vorläufig auf 10 mg pro 100 g Konserve erweitern. Tierversuche sollen folgen. (SchwW. **29**. 344. 51. Bern.) Hefelmann.

Ferdinand Hueppe, ***Über Milchsterilisierung und über bittere Milch mit besonderer Rücksicht auf die Kinderernährung.*** Vf. greift auf seine frühere Arbeit über Milchsterilisierung zurück (**84**. 315), in der er als Erster nachwies, dafs man Milch sterilisieren kann 1. durch diskontinuierliches Erhitzen auf ca. 70—75°; 2. durch diskontinuierliches Kochen im Wasserbade; 3. am besten durch einmaliges Kochen im strömenden Dampfe, welches zur gröfseren Sicherheit ein oder einige Male wiederholt werden kann. Auf diesen Beobachtungen haben andere, wie Soxhlet, Escherich, ihre Verfahren aufgebaut. Die Verschlüsse für die Flaschen von Flügge u. Schmidt-Mülheim sind ebenso keimdicht, wie die von Soxhlet, ebenso empfehlenswert die Sterilisierungsapparate jener. Unter allen Kautelen der Reinlichkeit gewonnene Milch ist überhaupt leicht zu sterilisieren, u. soll das letztere am Produktionsorte der Milch selbst geschehen u. nicht erst nach dem Transporte u. vom Konsumenten. Vf. schlägt vor, die für die Kinderernährung und alle subtilen Zwecke dienende Milch zur Entfernung des die Mehrzahl der Mikroben u. darunter besonders gerade auch die Dauerformen enthaltenden sog. Milchschlammes zu zentrifugieren. Nachträglich wird dann der vom bakterienhaltigen Schlamme befreite reine Rahm mit der reinen Milch wieder gemischt, u. hierbei kann leicht auch jede gewünschte Verdünnung oder jeder Zusatz für die Kindermilch vorgenommen werden.

Das Bitterwerden der Milch beruht auf der Ggw. von Pepton; durch Bakterienenzyme wird erst das Caseïn labähnlich ausgeschieden, dann wird dieses Caseïn gel. u. peptonisiert, wobei die Fl. eine stark alkal. Rk. annimmt. Diese Vorgänge treten bei sterilisierter Milch ein, sobald die Dauerformen gewisser Bakterienarten (z. B. Bac. butyricus, Kartoffelbacillus) durch die Sterilisation nicht abgetötet worden sind. Besonders sind dies solche Bakterien, welche unter gewissen Bedingungen Buttersäure entstehen lassen. (Bkl. **28**. 717—21. 20/7.) Proskauer.

Ernst Massute, ***Das Dörrgemüse in seiner volkswirtschaftlichen Bedeutung.*** Das Gemüse wird zunächst gewaschen u. wird dann in einem Dämpfkasten fünf Minuten lang mit heifsen Wasserdämpfen behandelt. Nachdem durch dieses Verfahren das Gefüge des Gemüses etwas gelockert ist, kommt die sterilisierte Ware in

den Dörrapparat u. wird hier so lange einem 50° heifsen Luftstrome ausgesetzt, bis sie den gewünschten Grad von Trockenheit erlangt hat. Das Verfahren ist nicht im stande, tiefgreifende Zersetzungen in der Pflanzensubstanz hervorzurufen, eine Annahme, welche durch die bei den Präserven beobachteten physikalischen Eigenschaften thatsächlich gestützt wird. Die Präserven sind durchaus geeignet, den Überflufs besonders reicher Orte u. Zeiten von Gemüse auf ärmere zu übertragen u. so eine unzweifelhaft günstige Wirkung hervorzurufen. (JLw. **39**. 172—203. 11/9.)

SACHSSE.

Analytische Chemie.

H. O. G. Ellinger, *Optische Bestimmung der Albuminmenge im Harn.* Benutzt wird das Differenzrefraktometer von JEAN u. AMAGAT. Man scheidet aus einem Teile des Harns Eiweifs mittels Kochen, Zusatz von einem Tropfen verd. Essigsäure ab, filtriert u. verd. das Filtrat mittels W. genau auf das ursprüngliche Volum. In den von den beiden parallelen Glasplatten zwischen Kollimator u. Fernrohr begrenzten Raum wird das Filtrat, in das Prisma dagegen der albuminhaltige Harn gebracht. Stand der Apparat zuvor auf Null ein, wo sich die gleiche Fl. in dem erwähnten Raume u. in dem Prisma befand, so wird die Grenzlinie zwischen Hell u. Dunkel jetzt nach rechts von Null fallen. Ablesungen: $2^1/_2$; 4; $4^1/_2$; 5,5 bei 2,71; 4,36; 4,94; 5,10—5,22‰ Albumin. (Jpr. [N. F.] **44**. 256. [5.] Kopenhagen.)

HEFELMANN.

J. Kjeldahl, *Einige Bemerkungen über die Anwendung von Quecksilberoxyd in der Elementaranalyse.* Flüchtige Verbb. werden in Luft u. nur zuletzt in O verbrannt, nicht flüchtige Verbb. werden im O-Strome verbrannt. Die Prodd. werden über HgO geleitet, welches auf ca. 400° erhitzt worden ist. Die Verbrennung ist in $^1/_4$—$^3/_4$ Stde. beendet. — Vf. hat auch die bekannte Methode zur C-Bestimmung mittels $K_2Cr_2O_7$ u. H_2SO_4 geändert u. dabei sehr genaue Resultate erhalten. (Meddelelser fra Carlsberg Laboratoriet **3**. 110; ChZ. **15**. Rep. 226.) HEFELMANN.

F. A. Gooch u. C. G. Smith, *Eine Methode zur Bestimmung der Chlorate.* Wie GOOCH u. BROWNING (**90**. I. 812 u. **90**. II. 269) gezeigt haben, läfst sich der Gehalt einer Lsg. an KJ durch Kochen der sauren Lsg. mit Arsensäure bis zur Verjagung des freien Jodes u. Titrieren der dabei nach der Gleichung:

$$H_3AsO_4 + 2HJ = H_3AsO_3 + H_2O + J_2$$

entstandenen arsenigen Säure mit Jod in der kalten neutralisierten Lsg. bestimmen. Wenn Chlorsäure zugegen ist, so oxydiert diese zuerst die HJ zu Jod, u. erst wenn alle Chlorsäure zerstört ist, wird durch den Überschufs an HJ die Arsensäure zu arseniger Säure reduziert. Die Vff. stützen darauf eine Methode zur Bestimmung der Chlorate, in dem sie KJ-Lsg., in der nach der angegebenen Methode der Jodgehalt bestimmt ist, in gemessener Menge mit einer das Chlorat enthaltenden sauren Lösung von Arsensäure kochen und die entstandene As_2O_3 mit Jod zurückmessen. Natürlich mufs das KJ im Überschufs über die zur Zers. der Chlorsäure nötigen Menge zugegen sein; es ist aber wie die Kontrollversuche ergaben, ohne Belang, ob der Überschufs ein knapper ist oder das Sechsfache der nötigen Menge beträgt. Bei 0,2—0,01 g angewandtem Kaliumchlorat wichen die erhaltenen Zahlen im Mittel um 0,0002 g, im Maximum um 0,0005 g von den berechneten ab. (Sil. [3.] **42**. 220—23. Yale College, Kent Chemical Lab.) BODLÄNDER.

Torquato Gigli, *Bestimmung des Kaliumjodats in Kaliumjodid.* Man säuert die Fl. zunächst mit Schwefelsäure an, wobei nach der bekannten Gleichung $5HJ + HJO_3 = 3H_2O + 3J_2$ die aus dem Jodid u. Jodat frei werdenden Säuren sich

umsetzen. In der sauren Fl. bestimmt man dann das freie Jod mit Hyposulfit u. berechnet daraus das Jodat. Hierbei ist zu beachten, daſs ein Molekül des Hyposulfits in saurer Lsg. ein Molekül SO_2 geben kann, u. daſs ein Molekül SO_2 vier Atome Jod umwandelt: $SO_2 + 2H_2O + 2J_2 = SO_3 + 4HJ$. Ein Molekül des Hyposulfits würde also in dieser Weise vier Atomen Jod entsprechen, während nach dem gewöhnlichen Verfahren 1 Mol. des Hyposulfits 1 Atom Jod entsprechen würde. $2Na_2S_2O_3 + J_2 = 2NaJ + Na_2S_4O_6$. Um den Zweifel zu lösen, nach welcher der beiden Gleichungen die Rk. verläuft, verglich Vf. das Verhalten derselben Hyposulfitlsg. einmal gegen eine neutrale Jodjodkaliumlsg. u. dann gegen andere, welche 2,16, 4,32, 8,64 u. 12,96 g H_2SO_4 pro Liter enthielten. Das Resultat war in allen Fällen das gleiche, u. somit verhält sich das Hyposulfit auch in saurer Lsg. unter diesen Umständen nach der zweiten Gleichung. (Or. **14**. 229—32. Juli. Pavia. Pharmazeut. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

Verband landwirtschaftlicher Versuchsstationen im deutschen Reiche. *Zusammenstellung der Untersuchungsresultate*, welche von Mitgliedern der Düngerkommission des Verbandes u. Vertretern der Düngerfabriken gewonnen wurden, zur Beurteilung der nachstehenden Verfahren: I. *Extraktionsverfahren bei Superphosphaten*. a. Bisheriges Hallenser Verfahren. b. Extraktion durch halbstündiges Ausschütteln mit W. 20 g werden, ohne vorheriges Anschlämmen, in eine Literflasche gebracht, mit 800 ccm W. übergossen u. $^1/_2$ Stunde lang kräftig geschüttelt, zur Marke aufgefüllt, gemischt u. filtriert. c. Genau wie bei b, nur $^1/_4$ Stde. geschüttelt. II. Vergleichung der Molybdänmethode mit der Citratmethode. Die Resultate folgen tabellarisch ohne weitere Bemerkungen. (LVSt. **39**. 383—99. 13/8.) SACHSSE.

Joh. Thiele, *Zum Nachweis des Arsens*. Aus salzsaurer Lsg. von Arsensäure oder arseniger Säure wird durch käufliches *unterphosphorigsaures Natrium Arsen* metallisch als braunes bis schwarzbraunes Pulver beim Erhitzen im Wasserbade gefällt. Aus schwefelsaurer Lsg. fällt Arsen nicht, wenn Halogenwasserstoffe fehlen. Zusatz von Jodkalium erhöht die Empfindlichkeit der Rk. von 0,05 mg As_2O_3 in 5—10 ccm auf 0,025 mg. Edelmetalle werden gleichfalls gefällt, auch Kupfer wirkt störend, da dasselbe auch bei starker Verd. mit ähnlicher Farbe ausfällt. *Zinn* stört die Rk. nicht, *Antimon* u. *Wismut* werden nur aus konz. Lsg. unvollkommen gefällt, u. bei Anwesenheit dieser Metalle kann man den Nd. mit bromhaltiger HCl lösen u. nochmals mit unterphosphoriger Säure prüfen, um Verwechselung zu vermeiden. Da der Nd. von Arsen sehr leicht oxydierbar ist u. sich nicht auswaschen läſst, kann auf die Rk. nur eine qualitative, keine quantitative Trennung vom Antimon u. Zinn gegründet werden.

Da Antimonlsgg. mit Eisen und HCl keinen Antimonwasserstoff geben, wurde versucht, im MARSH'schen Apparat durch Anwendung von Zink statt Eisen zur Wasserstoffentwickelung *Arsen neben Antimon* nachzuweisen. Eine Schwierigkeit lag darin, daſs es überaus schwer ist, schwefelfreies Eisen zu erhalten, und ein schwefelhaltiges durch H_2S-Entwickelung Arsen aus der Lsg. fällt. Durch Elektrolyse von Eisenchlorür wurde ein Eisen erhalten, das nur noch Spuren S enthält. Unter Anwendung desselben wurden von dem in den MARSH'schen Apparat zugegebenen Arsen nur 10,34% in der ausgezogenen erhitzten Glasröhre wieder gewonnen, während bei Anwendung von Zink 94,16% erhalten wurden. Fast ebenso empfindlich als bei Zink u. HCl ist bei Eisen u. HCl die Prüfung auf Arsen im MARSH'schen Apparat, wenn gleichzeitig mit dem Arsen Antimonchlorür in denselben gebracht wird. Der Vf. hält es für möglich, daſs in diesem Falle das Antimon den H_2S, der sich aus dem Eisen entwickelt, absorbiert. (Vgl. indessen SAUTERMEISTER **89**. II. 416. Ref.) Zinn, HCl u. $SbCl_3$ geben nur Spuren von Antimonwasserstoff, aber in deutlicher Menge.

Das *Platinieren von Zink* behufs besserer Wasserstoffentwickelung im MARSH'schen

Apparat vermindert, wahrscheinlich infolge der Bildung von Arsenplatin, die Empfindlichkeit des Arsennachweises.

Aus Lsgg. von Arsensäure wird in der Kälte auch durch einen sehr schnellen Strom von H_2S nicht reines Arsenpentasulfid, sondern ein Gemenge dieses mit S u. Trisulfid gefällt. (Vgl. BRAUNER und TOMICEK **88**. 31 und 363.) (A. **265**. 55—66. Halle a. S.) BODLÄNDER.

Charles O. Curtman, *Vergleich der Genauigkeit verschiedener Reaktionen auf Arsen.* Die GUTZEIT'sche Probe zur Prüfung der Arzneimittel (mit Zn + H_2SO_4 u. $AgNO_3$-Papier) ist zu scharf, indem sie noch 0,001 mg As in 1 ccm Fl. angiebt, während die BETTENDORFF'sche Probe hierfür völlig ausreichend ist. Bei letzterer liegt die Grenze der Nachweisbarkeit bei 0,1 mg. Die auszugsweise mitgeteilte Tabelle der Empfindlichkeit giebt folgende Resultate an.

1 ccm der zu prüfenden Fl. enthält As_2O_3.

	1 mg	0,1 mg	0,01 mg	0,001 mg	0,0001 mg
Fäll. mit H_2S	sofort gelber Nd.	in $^1/_2$ Min. Nd.	nach 2 Min. Nd.	erst nach 15 Min. gelbl. Schimmer	keine Rk.
NH_3-$AgNO_3$ (HUME's Rk.)	sofort gelber Nd.	sofort hellgelber Nd.	erst nach 6 Min. Nd.	keine Rk.	keine Rk.
NH_3-$CuSO_4$ SCHEELE's Rk.	sofort hellgrüner Nd.	sof. schwacher Nd., hellgrün	nur Trübung nach längerer Zeit, ohne bestimmte Färb.	keine Rk.	keine Rk.
BETTENDORFF's Rk. kalt	mäfsige Bräunung	sehr schwache Bräunung,	keine Rkk.	keine Rk.	keine Rk.
warm	rasche Bräunung	rasche schwache Br.	do.	do.	do.
$SnCl_2$ u. konz. HCl mit Sn-Folie erwärmt	rasche, starke Bräunung; nach 15 Min. brauner Nd.	rasche schwache Br., nach 15 Min. Trübung	keine Rk.	keine Rk.	keine Rk.
GUTZEIT's Rk.	in 1 Min. gelb, beim Befeuchten schwarz	nach 3 Min. gelb, beim Befeuchten schwarzbraun	nach 6 Min. gelb, beim Anfeuchten braun	erst nach 25 Min. gelbl. Fleck, beim Anfeuchten hellbraun	nach 1 Stde. kein Fleck beim Befeuchten kaum merkliche Rk.
Zn + KHO erwärmt u. $AgNO_3$-Papier (FLEITMANN's Reaktion)	wird rasch schwarz	wird rasch schwarz	nach 30 Min. kaum Rk.	nach 45 Min. keine Rk.	keine Rk.

(New-Yorker Pharm. Rundschau **9**. Nr. 8; PZtg. **36**. 523. 22/8.) PROSKAUER.

H. Beckurts, *Die Arsenprobe des Arzneibuches für das Deutsche Reich.* Angeregt durch die Einwände gegen die vom Arzneibuche acceptierte BETTENDORF'sche Arsenprobe seitens BRENSTEIN (**91**. I. 164), CLESSLER, CL. MARQUART, WARNECKE **91**. I. 551. 760) und WILL hat Vf. in Gemeinschaft mit HEYDECKE die Zuverlässigkeit u. Empfindlichkeit der Probe einer kritischen Prüfung unterzogen. Die BETTENDORF'sche Rk. gründet sich bekanntlich auf die Reduktion von As_2O_3 mittels $SnCl_2$ in stark salzsaurer Lsg.:

$$As_2O_3 + 3SnCl_2 + 6HCl = 2As + 3SnCl_4 + 3H_2O.$$

Das Reagens des Arzneibuches ist eine blaſsgelbliche, lichtbrechende, stark rauchende Fl. von mindestens D. 1,9 und wird durch Verreiben von $SnCl_2$ mit HCl zu einem Brei und Sättigen desselben mit trockenem HCl dargestellt. WARNECKE (l. c.) dagegen will ein empfindlicheres Reagens durch Lösen von 1 Tl. $SnCl_2$ in 2 Tln. 38%ig. HCl herstellen, das auch ZnO und $Ca_3P_2O_8$ völlig löst. Die Vorzüge des WARNECKE'schen Reagens sind indes keine besonders groſsen, zumal die Empfindlichkeit der Probe nur bis zu 0,3 mg As_2O_3 reicht, während der Grenzwert der Probe des Arzneibuches bei 0,1 mg As_2O_3 liegt. Als berechtigt erwies sich von allen Einwänden nur derjenige betr. die Unzuverlässigkeit bei der Prüfung von Bi-Subnitrat; denn die meisten Präparate lieferten bei der Probe eine Abscheidung nicht näher unters. Flocken, welche wahrscheinlich, wie GEHE & Co, zuerst nachwiesen, von Se u. Te herrührt. — Die Arsenprobe des Arzneibuches gestattet nach den Verss. Vfs. noch den Nachweis von 0,1 mg As_2O_3 in 1 g, bez. 1 ccm der zu prüfenden Präparate mit aller Sicherheit und giebt nur bei Bismuth. subnitric. zweifelhafte Werte. Im letzteren Falle ist die MARSH'sche Probe heranzuziehen, falls bei der Probe des Arzneibuches Bräunung bemerkt wird. (ApZ. **6.** 448—49. Braunschweig. Lab. f. pharm. Chem. d. techn. Hochschule.) HEFELMANN.

F. A. Gooch u. H. W. Gruener, *Eine Methode zur Bestimmung des Antimons und seiner Oxydationsstufe.* Zur Bestimmung des Antimons eignet sich dieselbe maſsanalytische Methode, die GOOCH und BROWNING (**90.** II. 325) zur Bestimmung des Arsens empfohlen haben, nämlich Reduktion der höheren Oxydationsstufen zu antimoniger Säure durch Kochen mit HJ und Oxydation der antimonigen Säure zu Antimonsäure durch gemessene Mengen Jod. Den Titer der Jodlösung darf man nicht wie gewöhnlich stellen, sondern auf eine Antimonlösung bekannten Gehaltes, am besten von Brechweinstein; die auf As_2O_3 eingestellte Jodlösung oxydiert nicht genau die äquivalente Menge Sb_2O_3, so daſs man für die Titration beider Substanzen verschiedene Lsgg. anwenden muſs. Um die Ausscheidung von SbO_2 zu vermeiden, ist Weinsäurezusatz erforderlich, HJ muſs in groſsem Überschuſs zugegen sein, um die Reduktion der höheren Oxydationsstufen vollständig zu machen, ohne die Lsg. zu sehr einzuengen, wobei Verluste an Sb durch Verflüchtigung von SbJ_3 entstehen können. Die durch zahlreiche Versuche erprobte beste Ausführungsart der Bestimmung der Gesamtmenge des Antimons u. seiner Oxydationsstufe ist folgende:

Eine nicht mehr als 0,2 g Sb_2O_3 entsprechende Menge des Antimonsalzes wird in Ggw. von 1 g weinsaurem Natron und einem Überschuſs von Natriumdicarbonat mit Jodlsg., die auf Brechweinstein eingestellt ist, titriert u. dadurch der Gehalt an Sb_2O_3 ermittelt. Darauf werden zu der Lsg. 4 g Weinsäure, H_2SO_4 bis zur Neutralisation, auſserdem 10 ccm H_2SO_4 (1 : 1) u. so viel KJ zugesetzt, daſs die Lösung etwas mehr als die 1 g KJ entsprechende Menge HJ enthält. Man verdünnt auf 100 ccm u. kocht im ERLENMEYER-Kolben bis auf 50 ccm ein. Ist dann noch freies Jod zugegen, so wird dasselbe durch tropfenweise zugefügte SO_2-Lsg. reduziert, dann wird mit Kali nahezu neutralisiert, ein Überschuſs von Natriumdicarbonat — etwa 20 ccm der gesättigten Lsg. — u. Stärkelsg. zugesetzt, abgekühlt u. mit Jod titriert. Die Differenz zwischen beiden Titrierungen ergiebt die Menge des in einer höheren Oxydationsstufe vorhandenen Antimons. (Sil. [3.] **42.** 213—20. Yale College. Kent Chemical Lab.) BODLÄNDER.

Oskar Schulz, *Über einen neuen Apparat zur Ermittelung des Kohlensäuregehaltes der Zimmerluft.* Ein von 20 zu 20 ccm geteilter, 500 ccm fassender Cylinder, welcher zu beiden Seiten in Röhren ausläuft, steht in seinem unteren Teile durch Gummischlauch mit einer seitlich am Boden tubulierten Flasche von 600 ccm Inhalt in Verbindung. Die obere Verjüngung trägt einen Dreiweghahn, an dessen seitlichem Ansatze mittels Schlauch ein 30 cm langes, dickwandiges Reagensglas ange-

schlossen ist, das bis zur Marke 20 ccm faſst. Letzteres trägt einen doppelt durchbohrten Gummistopfen, in dessen einer Bohrung ein starkwandiges, unten kapillar auslaufendes Glasrohr steckt, u. dieses berührt den Boden des Reagensrohres. Die andere Bohrung ist durch ein Winkelrohr mit dem Dreiweghahne verbunden. Zur Luftuntersuchung wird der Cylinder mittels der Flasche durch Heben derselben bis zur O-Marke mit W. gefüllt, wobei die Luft durch den Hahn nach auſsen entweicht. Das Reagensglas füllt man mit 20 ccm $^1/_{1000}$ Normalsodalsg., die man mit Phenolphtaleïn färbt. Man schaltet den Hahn nun so um, daſs beim Auslaufenlassen des W. aus dem Cylinder in die unter denselben gestellte Flasche die zu untersuchende Luft durch das mit dem Cylinder verbundene Reagierglas strömt. Man setzt die Aspiration so lange fort, bis die Sodalsg. eben entfärbt ist. Das verbrauchte Luftvolum liest man an der Cylinderteilung ab. Bei 20 ccm Zehntelnormalsodalsg. erhält man den gesuchten CO_2-Gehalt aus der Gleichung: $K = \frac{1000.0,33}{V}$ $^0/_{00}$ CO_2. Eine vom Vf. ausgerechnete Tabelle erleichtert diese Berechnung. CO_2-Bestimmungen in Räumen mit mehr als 1,5$^0/_{00}$ CO_2 sind mit stärkerer Sodalsg. auszuführen. Zur Herstellung der Sodalsg. (vgl. LUNGE u. ZECKENDORF, **89.** I. 143; **88.** 1132) bringt man 450 ccm gewöhnliches dest. W. in einen 500 ccm-Meſskolben, setzt 25 ccm einer alkoh. 25$^0/_{00}$ ig. Phenolphtaleïnlsg. u. darauf tropfenweise von einer sehr verd. Sodalsg. so viel hinzu, bis eben schwache Rötung erscheint. Durch letzteren Zusatz werden die im dest. W. gel. störenden Substanzen (wie freie CO_2) unschädlich gemacht. Schlieſslich bringt man 5 ccm Zehntelnormalsodalsg. in den Meſskolben. Der Apparat ist bei HENNIG in Erlangen zu beziehen. (MMW. **38.** 641—43. 15/9. Erlangen. Physiol. Institut.) PROSKAUER.

Ludwig Vanino, *Über die Bestimmung des Wasserstoffsuperoxydes und seine Anwendung zur Titerstellung des Kaliumpermanganates und zur Bestimmung des Chlorkalkes.* Die in der Monographie behandelten gasvolumetrischen Methoden sind **90.** I. 542 u. **90.** II. 776 besprochen worden. Infolge der Kontroverse BAUMANN-LUNGE hat Vf. Beleganalysen über die gasometrische Bestimmung von H_2O_2 beigebracht, welche beweisen, daſs die Resultate der Gasanalyse mit denen der Maſsanalyse recht gut übereinstimmen. Zur Ersparung umständlicher Rechnungen ist der Beschreibung der Methoden jedesmal 1 Tabelle angefügt worden, aus welcher man das Gew. von 1 ccm O, bez. Cl bei bestimmten Temperatur- (10—25°) u. Druckverhältnissen (700—770 mm) direkt ablesen kann. — Wie zu erwarten stand, giebt Vf. den gasanalytischen Methoden den Vorzug vor den titrimetrischen. (Augsburg. B. SCHMID'sche Verl.-Bchhdlg. 1891. 66. S.) HEFELMANN.

Ossipoff u. Aksenoff, *Trennung von Chromoxyd, Eisenoxyd u. Thonerde mittels Natriumhypobromit in alkalischer Lösung.* Vff. geben nur an, daſs die Trennung auf diese bekannte Weise sehr leicht und bequem auszuführen ist. (BPar. [3.] **6.** 213. [27/7.*].) SACHSSE.

A. J. Rossi, *Über einige Methoden zur Analyse von Eisen.* Folgende Methoden sind in den gröſsten Eisenhüttenlaboratorien (Amerikas?) in Gebrauch:

1. *P. Darst. der Mo-Lsg.* 80 g kryst. NH_4-Molybdat werden in 100 ccm HNO_3 (D. 1,2) gel., durch ein Filter gegossen u. zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit konz. HNO_3 angefeuchtet u. nochmals zur Trockne gebracht. Man löst hierauf in ca. 640 ccm NH_3 (D. 0,95), fügt 1600 ccm NH_3 (D. 0,95) zu u. erwärmt einige Zeit auf 60—70°. Dann giebt man die Fl. unter stetigem Umrühren in 1200 ccm HNO_3 (D. 1,2) durch ein Filter, läſst die Lsg. 1 Tag bei 50° stehen u. filtriert. — *P.* Drei Proben zu 1 g (0,5 g bei über 1$^0/_0$ P) werden in je ein 100 ccm-Becherglas mit 12 ccm HNO_3 (D. 1,2) geschüttelt und die Fl. zur Dickflüssigkeit abgedampft. Nach Zusatz von 2 ccm HNO_3 (D. 1,2) u. 3 ccm konz. HCl, oder 4 ccm HNO_3 und

1 ccm HCl, wird bis zur völligen Lsg. erwärmt (bei Ggw. von SiO_2 verd. man die Fl., filtriert und verdampft das Filtrat auf 5—6 ccm). Die Fl. gießt man nun in 50 ccm Mo-Lösung, spült mit wenig W. nach und läßt 2 Stdn. bei 50—60° stehen. Man filtriert durch ein tariertes Doppelfilter und wäscht mit verd. HNO_3 (1 ccm HNO_3, D. 1,2, in 100 ccm W.) aus, trennt die Filter u. wägt dieselben, wenn dieselben bläuliche Farbe zeigen. Gew. des Nd. $\times$ 0,0163 = Gew. von P in 1 g Metall.

2. *Al.* Man röstet 10 g Eisen in der Muffel vollständig und reduziert darauf mittels H. Fe_2O_3 wird reduziert, Al_2O_3 und SiO_2 bleiben intakt. Fe wird mit Cl verflüchtigt, u. im Rückstand bleibt SiO_2 u. Al-Phosphat mit Spuren Fe_2O_3. Man schm. mit dem zweifachen Gew. CaO, behandelt mit HCl, scheidet SiO_2 ab, schlägt Fe_2O_3, Al_2O_3 u. P_2O_5 mit (NH_4)-Acetat ab, glüht den Nd. u. verjagt Fe durch Erhitzen in HCl-Gas. $Al_2O_3 + P_2O_5$ wird gewogen, P_2O_5 bestimmt u. Al_2O_3 aus der Differenz berechnet. — Auch CARNOT's Verfahren wird empfohlen.

3. *Si.* Nach DROWN. Man übergießt 3 g Eisen in einer Porzellanschale mit 40 ccm W. u. 10 ccm HNO_3 (D. 1,2), setzt nach dem Auflösen 20 ccm konz. H_2SO_4 zu u. verdampft, bis SO_3 entweicht. Hierauf giebt man 4—5 ccm H_2SO_4 u. etwas W. zu u. filtriert. SiO_2 wird zuerst mit 10%-ig. HCl u. dann mit reinem W. ausgewaschen, geglüht u. gewogen. — Statt HNO_3 wird auch Königswasser verwendet, oder man verfährt nach neuerem Verfahren DROWN's wie folgt: Man oxydiert Eisen im Pt-Tiegel mit $KHSO_4$ bei Rotglut (1 g in $^1/_2$ Stde.), l. die Schm. mit h. W., spült mit etwas HCl nach und filtriert SiO_2 ab. — Die Verfahren sind nur bei höchstens 5% Si anwendbar, für Ferrosilicium etc. wählt man das Verfahren von CLERC (**90**. I. 192). (St. **11**. 760—61.) HEFELMANN.

Löbisch u. **Malfatti**, *Zur elektrolytischen Bestimmung des Kupfers in Gemüsekonserven.* KRATSCHMER fand, daß zum Nachweis des Cu in Gemüsekonserven Veraschung erforderlich ist, da ein großer Teil des Cu sich mit dem Eiweiß verb. Vff. haben nun gefunden, daß bei der elektrolytischen Fällung des Cu aus einer Pflanzenasche sich demselben Fe u. Al beimengen. Es ist deshalb bei der elektrolytischen Bestimmung des Cu nötig, Cu von Fe u. Al zunächst zu trennen u. erst die Lsg. des reinen Cu-Salzes zu elektrolysieren. (WiPr. 1891. Nr. 16; Cm. 1891. 670.) HEFELM.

Rodolfo Namias, *Über die Bestimmung des Wolframs in reichen Legierungen und im Stahl.* 1. *In reichen Legierungen.* Vf. hat gefunden, daß die Oxydation des Wo vollständig ist, wenn man das feingepulverte Metall mit einer konz. Lsg. von NaOH oder Na_2CO_3 u. Br-Wasser in der Porzellanschale behandelt u. 1—2 Stdn. fast auf Kochhitze erwärmt. Fe u. andere Metalle bleiben ungel., während Wo als Na_2WoO_4, u. Si als Silikat in Lsg. geht. Na_2CO_3 zieht Vf. NaOH zum Aufschließen vor. Auch das bereits unter Luftzutritt geglühte Metall kann derart behandelt werden; nur wird dann nicht alles als SiO_2 vorhandene Si gel. Man bringt die alk. Lsg. mit HCl mehrmals zur Trockne, wobei man, wie bekannt, ein Gemisch von WoO_3 u. reiner SiO_2 erhält. Man übergießt das Gemenge mit NH_3, erwärmt gelinde u. filtriert von der ungel. SiO_2 ab, säuert das Filtrat mit HCl an u. dampft mehrmals zur Trockne. Die WoO_3 wird abfiltriert, mit 5—10%-ig. $(NH_4)NO_3$-Lsg. ausgewaschen und geglüht. (Dies ist das nur wenig abgeänderte bekannte Verfahren PREUSSER's.) Das schnellere Verfahren von SCHNEIDER, Schm. von WoO_3 u. SiO_2 mit $KHSO_4$, ist weniger genau, da SiO_2 nicht vollständig abgeschieden wird.

Ein anderer Weg ist folgender: Man wägt das reine Gemenge von WoO_3 und SiO_2, zerreibt es zu ganz feinem Pulver u. erwärmt es im Pt-Tiegel zur schwachen Rotglut $^1/_2$ Stde., wobei man H durchleitet, läßt im H-Strome erkalten u. wägt das gebildete Gemenge von Wo u. SiO_2. Ist a das Gewicht vor, b, dasjenige nach der Reduktion, so ist a—b das Gew. des an Wo gebundenen O. Nach der Gleichung $WoO_3 : O = 231{,}6 : 48 = x : a—b$, findet man die gesuchte WoO_3, x = 4,825 (a—b),

das gesuchte Wo ist dann: 0,793 x. — 2. In *Wolframstahl.* Man behandelt den Stahl unter Luftabschlufs mit HCl; alles Fe wird gel., während Wo u. ein Teil des Si ungel. zurückbleibt. Man filtriert durch ein doppeltes Filter, wäscht erst mit HCl u. sd. W. u. darauf mit $(NH_4)NO_3$-Lsg. aus. Will man Si bestimmen, so läfst man das entweichende SiH_4 durch HNO_3 oder Br-Wasser streichen, giebt die Absorptionsflüssigkeit zum Filtrat u. verdampft zur Trockne. Man nimmt den Rückstand mit konz. HCl auf, setzt etwas Zucker oder Glykose zu und dampft abermals ein. Die kohlige M. enthält Si als SiO_2, geringe Mengen Wo als WoO_3. Man nimmt den Rückstand mit HCl auf, filtriert, wäscht mit HCl aus u. glüht; ist derselbe Fe-haltig, so kocht man denselben in der Ag-Schale mit konz. NaOH-Lsg., scheidet Wo als WoO_3, wie oben, aus und verfährt weiter, wie oben angegeben wurde. (St. **11.** 757—60.) HEFELMANN.

Tollens, *Reaktionen der Xylose und Arabinose.* Vf. bemerkt, dafs die von BERTRAND (**91.** II. 228) angegebenen Farbenreaktionen einiger Zuckerarten längst durch WHEELER, ALLEN u. TOLLENS bekannt sind, u. beweist dies durch wörtliche Citate aus den Abhandlungen der genannten Autoren. (BPar. [3.] **6.** 161—62. 5/8.) SACHSSE.

G. Bertrand, *Farbenreaktionen der Kohlehydrate.* Vf. wiederholt seine bereits früher gemachten Mitteilungen (vgl. **91.** II. 228), diesmal mit Berücksichtigung der älteren Litteratur (vgl. vorst. Ref.). (BPar. [3.] **6.** 259—61. 5/9.) SACHSSE.

Ed. Hirschsohn, *Beiträge zur Prüfung ätherischer Öle.* (Forts. v. **91.** II. 590) Vf. führt das differente Verhalten der russischen Terpentinöle darauf zurück, dafs man zu ihrer Darst. die verschiedensten Koniferenspezies gemischt verwendet u. zu wenig sorgfältig behandelt; anderenfalls würden die russischen Öle den französischen ebenbürtig sein. — Es wird sodann gezeigt, dafs sich mittels der Destillationsmethode noch Zusätze von 10% Petroleum oder Kerosin erkennen lassen. Das Verhalten von einer Anzahl Proben von Ol. Pini silvestris aus verschiedenen Gegenden Rufslands wird genau beschrieben; die Gesamtmenge der einzelnen Fraktionen variierte zwischen 92 u. 96%.

In einer weiteren Fortsetzung macht Vf. Mitteilungen über die Destillation von verschiedenen Sorten Ol. Pini silvest. Bei allen oder schlecht aufbewahrten ging die Gesamtmenge der Destillate infolge Verharzung bis auf 85, ja 73 u. 63% herab. (Forts. folgt.) (PRu. **30.** 513—18 u. 529—34.) HEFELMANN.

J. Baumann u. **Paul Otto**, *Bestimmung des Invertzuckers in Melassen mittels Soldaini'scher Lösung.* Bei Unters. der Melassen mittels SOLDAINI'scher Lsg. erhält man stets einen kalkhaltigen Kupferniederschlag. STRIEGLER (**91.** I. 211) hat deshalb vorgeschlagen, die Melasselsg. zur Fällung des Kalkes etwa 15 Minuten mit Sodalsg. auf 90—95° zu erhitzen u. nach dem Erkalten mit Blutkohle zu behandeln, um dadurch noch einige, die Bestimmung ungünstig beeinflussende Stoffe zu entfernen. Man soll bei diesem Verfahren einen rein roten Kupferniederschlag erhalten, der frei von Kalk ist. Diese Behandlung invertzuckerhaltiger Fll. mufs jedoch bedenklich erscheinen, da Invertzucker auch durch kohlensaure Alkalien leicht angegriffen wird. Vff. haben deshalb eine Reihe von Verss. unternommen, um zu prüfen, ob unter den von STRIEGLER angegebenen Bedingungen bereits eine wesentliche Zers. von Invertzucker eintritt. Aus den angeführten Verss. ergiebt sich, dafs die Blutkohle, wie auch STRIEGLER fand, keine merklichen Mengen Invertzucker absorbiert. Dagegen werden durch Erhitzen mit Sodalsg. wesentliche Mengen desselben zers. Die dabei entstehenden Zersetzungsprodd., die noch ein geringes Reduktionsvermögen besitzen, werden offenbar von der Blutkohle absorbiert. Nach der von STRIEGLER vorgeschriebenen Behandlung werden demgemäfs sowohl bei Raffinade als bei Melasse erheblich ge-

ringere Mengen Invertzucker gefunden als zugesetzt waren. (ZRüb. 1891. 685—87. August.) Sachsse.

Alexander Herzfeld und **W. Krone**, *Zuckerbestimmung durch Inversion mit Oxalsäure.* Nachdem in der Kommission, welche über die Art der Untersuchung des Zuckerprodd. auf Raffinose beratschlagt, der Wunsch laut geworden, die Salzsäure bei der Inversionsmethode durch andere Säuren, z. B. Oxalsäure zu ersetzen, haben Vff. Verss. angestellt, um die günstigsten Inversionsbedingungen für Zucker bei Anwendung von Oxalsäure zu ermitteln, sind indes zu der Überzeugung gekommen, daſs die Oxalsäure in der gedachten Richtung die Salzsäure nicht ersetzen kann. (ZRüb. 1891. 688—91. August.) Sachsse.

J. W. Gunning, *Bestimmung der Raffinose.* Die Raffinose wird nach der Polarisation vor u. nach der Inversion nach den Gleichungen:

$$S = \frac{0{,}5188\,P - I}{0{,}845} \quad \text{und} \quad R = \frac{P - S}{1{,}85}$$

berechnet. Ist der Raffinosegehalt indes gering, so erhält man unzuverlässige Resultate. Man muſs dann die Raffinose erst konzentrieren, indem man nach Scheibler mit Methylalkohol auszieht, der mit Raffinose gesättigt ist, u. erhält aus der Pluspolarisation dieser Lsg. nach Einw. auf die zu untersuchende Probe das Maſs für die Raffinose. Dabei ist vorausgesetzt, daſs der mit Saccharose gesättigte Methylalkohol aus dem untersuchten Zucker nur Raffinose aufnimmt, was indes nicht ganz zutrifft, da auch aktive Bestandteile der Melasse gelöst werden, welche im Rohzucker immer in geringer Menge vorhanden ist. Später hat Lotman empfohlen, den zu untersuchenden Zucker mit Methylalkohol bis zur Sättigung zu behandeln, dann die Polarisation dieser Lsg. zu ermitteln, aus einem Teile derselben die Raffinose mit Bleiessig zu fällen u. das Filtrat nochmals zu polarisieren, um aus der Differenz die Raffinose zu berechnen. Indes geht dabei die ganze Melasse der Probe in den Methylalkohol über u. wird durch Bleiessig gefällt, auſserdem enthält der Nd. eine bedeutende Menge Saccharose. Vf. hat nun gefunden, daſs je wasserhaltiger der Methylalkohol ist, desto weniger Raffinose mit Bleiessig niedergeschlagen wird, so daſs z. B. in 70%-igem Methylalkohol der mit Bleiessig bewirkte Nd. ganz raffinosefrei ist, während die in der Melasse enthaltenen Säuren ebenso vollständig wie aus wasserfreiem Methylalkohol durch Bleiessig niedergeschlagen werden. Hieraus ergiebt sich ein Weg zur Bestimmung selbst geringer Raffinosemengen. Als Lösungsmittel dient wasserfreier oder 95%-iger Methylalkohol, welcher alle Raffinose u. nur wenig Saccharose auflöst. Die Lsg. wird mit W. so weit verdünnt, daſs dieselbe nur 70% Methylalkohol enthält, worauf mit Bleiessig gefällt wird. Das Filtrat enthält von optisch aktiven Körpern nur Raffinose u. Saccharose, u. zwar in einem solchen Verhältnisse, daſs die obige Bestimmung mittels Inversion möglich ist.

Vf. benutzt zu seinen Unterss. den Laurent'schen Halbschattenapparat. 16,26 g Saccharose mit W. zu 100 ccm gelöst, geben in dem 20 cm Rohre 100, u. 16,26 g Raffinose in derselben Weise 157. Beide Substanzen in Methylalkohol oder 65 bis 70%-igen Holzgeist gelöst geben 102, bez. 158,4. Die Inversion wird ausgeführt in der Weise, daſs 5 ccm HCl von 36% zu 50 ccm Lsg. zugesetzt u. sodann 10 Minuten in einem Wasserbade von 68° erhitzt wird. Dann wird rasch auf etwa 20° abgekühlt u. in einem Rohre von 22 cm unter Beobachtung der Temperatur polarisiert.

Bezeichnet man mit X die Gramme Saccharose u. mit Y die Gramme Raffinose in 100 ccm Lösung, mit P die Polarisation vor, mit p die Polarisation nach der Inversion, und mit t die Temperatur der Lsg. bei der Bestimmung von p, so erhält man folgende Gleichungen:

$$102\,X + 158{,}4\,Y = 16{,}26\,P$$
$$-(44 - {}^1\!/_2\,t)\,X + (75 + {}^1\!/_4\,t)\,Y = 16{,}26\,p.$$

Bezeichnet man $(44-{}^1/_2\,t)$ mit A und $(75+{}^1/_4\,t)$ mit B, so ergiebt sich:

$$Y = 16{,}26\,\frac{102\,p + A\,P}{102\,B + 158{,}4\,A}.$$

(Bull. de l'association belge des chimistes 1891. 317; BöZ. **15**. 538—41. 1/9.) SACHSSE.

P. Gerard, *Vereinfachung der Creydt'schen, Herzfeld'schen und Lindet'schen Formeln zur Berechnung der Saccharose neben Raffinose.* Die drei Formeln, bezeichnet durch die Anfangsbuchstaben der Namen ihrer Urheber, sind folgende, wozu als vierte die ebenfalls mit (H) bezeichnete Formel tritt, die nur die HERZFELD'sche Formel in der Schreibweise von CREYDT bedeutet. S bedeutet überall Zucker, T die direkte, und t' die Ablesung nach Inversion:

(C) $S = \frac{(T-t) - 0{,}493\,T}{0{,}827}$ (H) $S = \frac{T \times 0{,}5124 - t}{0{,}839}$

(L) $S = \frac{(T-t) - 0{,}489\,T}{0{,}81}$ (H) $S = \frac{(T-t) - 0{,}4876\,T}{0{,}839}$

Wenn man mehrere Analysen auszuführen hat, so ist die Berechnung der Resultate ziemlich umständlich, und Vf. hat daher alle drei Formeln in gleicher Weise zu vereinfachen gesucht. Durch eine einfache Umformung erhält man:

(C) $S = 0{,}613\,T - 1{,}209\,t$ (H) $S = 0{,}6107\,T - 1{,}191\,t$

(L) $S = 0{,}631\,T - 1{,}234\,t.$

Diese Formeln gestatten die Aufstellung einer Tafel mit drei Spalten, welche unmittelbar die beiden zu addierenden Prodd. enthalten, welche das Resultat ergeben, Vf. giebt eine solche Tafel für die HERZFELD'sche Formel. (Bull. de l'assoc. des chemistes **9**.; ZRüb. 1891. 734—40.) SACHSSE.

F. W. Babington, *Analyse von Zucker, Melasse u. Sirup.* Vf. beschreibt eine expeditive Art der Ausführung der Zuckerhandelsanalyse: Polarisation, Inversion nach CLERGET, Bestimmung des reduzierenden Zuckers, Bestimmung des Rohrzuckers durch Inversion und FEHLING'sche Lsg. und des W. (Anl. **16**. 181—85. Ottawa. Inl. Revenue Lab.) HEFELMANN.

Béchamp, *Extraktivstoffe der Milch.* Vf. fügt seiner neulichen Mitt. (**91**. I. 507) noch hinzu, dafs die dort erwähnten Substanzen nicht allein FEHLING'sche Fl. reduzieren, sondern auch rechtsdrehend sind. Die polarimetrische Best. der Laktose in der Milch ist also ebenso falsch als die Bestimmung durch Reduktion. Die Substanzen, aus denen die Extraktivstoffe der Kuhmilch bestehen, sind keine Peptone, da nach des Vf. Unters. sowohl die Peptone des Magens als des Pankreas linksdrehend sind. Die Extraktivstoffe der Frauenmilch sind verschieden von denen der Kuhmilch, obwohl sie ebenfalls reduzierend wirken. (BPar. [3.] **6**. 212. [5/9.*].) SACHSSE.

H. Eckenroth, *Die Fettbestimmung in der Milch mittels des Dr. N. Gerber'schen Laktobutyrometers.* Das von GERBER modifizierte MARCHAND'sche Laktobutyrometer ist nach dem Urteile des Vf's. befähigt, den Fettgehalt der Milch bis auf 0,2% genau anzugeben. Die Öffnung des Instrumentes ist nach unten gelegt, damit das bei den Operationen gebildete Koagulum auf den Gummipfropfen fällt u. leicht entfernt werden kann. Die Ablesungsskala befindet sich an dem verengten Teile des Laktobutyrometers u. läfst ${}^1/_4$ Grade genau ablesen. 10 Ä. u. 10 A. werden zu 10 ccm Milch auf einmal zugegeben, sowie drei Tropfen einer Kali-NH_3-Lsg. (D^{15}. 1,00, bestehend aus 32 ccm Kalilauge, D. 1,34, u. 225 ccm NH_3, D. 0,93), dann wird tüchtig geschüttelt u. im übrigen wie beim Originallaktobutyrometer verfahren. (PZtg. **36**. 530—31. 22/8. Ludwigshafen a. Rh. Städt. Unters.-Amt.) PROSKAUER.

Martin Ekenberg, *Methode zur Bestimmung des Fettgehaltes von saurer Milch mittels des de Laval'schen Laktokrits.* Eine sichere Methode zur Unters. von saurer

Milch lag bisher nicht vor. Da man durch bloſses Umschütteln von saurer Milch keine völlig homogene Fl. erzielt, weil sich das Sahnelager nicht gleichmäſsig verteilt, so wurde ein Zusatz von 5 Volumproz. NH_3 (gewöhnlicher Handelssorte) vers. Die Milch wird dünnflüssig u. erweist sich auch unter dem Mikroskop als völlig homogen. Verss. mit dem Laktokrit bewiesen ferner, daſs die Fettbestimmung nahezu genau ausfällt. Es trat allerdings deutlich hervor, daſs eine Verringerung des Ausschlages erfolgt. Eine Milch, welche zwei Tage alt war, ergab eine Verringerung von 0,05% bei der Laktokritprobe, weshalb dieser Wert zu dem gefundenen Fettgehalte hinzuaddiert werden muſs. Es ist zu empfehlen, direkt nach dem NH_3-Zusatse die Laktokritprüfung vorzunehmen. Das Volum der zu unters. Milch muſs vor dem Zusetzen von NH_3 genau bekannt sein, weil nach dem Sauerwerden keine Durchschnittsprobe zum Einmischen von 5 Volumproz. abgemessen werden kann. Das NH_3 ist also der Milch in demselben Gefäſse, wo sie sauer geworden ist, zuzusetzen. — Da Fett durch längere Aufbewahrung saurer Milch zers. wird, so giebt alte saure Milch zu niedrige Ausschläge. (ChZ. **15**. 1239.) HEFELMANN.

C. A. Lobry de Bruyn und **F. H. Leent**, *Prüfung der Butter mittels des Oleorefraktometers.* Die Unterss. mittels des Instrumentes von AMAGAT und JEAN geschahen bei 45°, Unterschiede zwischen den Ablesungen bei 45 und 30° waren kaum zu bemerken. Während reine französ. Butter nach JEAN —29° bis —31° im Oleorefraktometer anzeigte, fanden Vff. schwankende Werte zwischen —20° und 30°, niemals über 30°, in verschiedenen Jahreszeiten. Eine bestimmte Beziehung zur REICHERT-MEISSL'schen Zahl war bei den Oleorefraktometeranzeigen nicht zu entdecken. Betrugen letztere 20—25°, so stellten sich die REICHERT-MEISSL'schen Zahlen oft bis auf 30 und mehr. Das Oleoerfraktometer ist daher ein wenig sicheres Mittel zur Entdeckung fremder Fette in der Butter. Noch bedenklicher wird dessen Anwendung, wenn man erwägt, daſs verschiedene Margarinesorten nach den Verss. der Vff. zwischen —4° und —11° schwankende Werte ergaben (JEAN fand —17°), daſs also die Oleorefraktometeranzeigen bei mit Margarine verfälschter Butter durch die Beschaffenheit der Margarine stark beeinfluſst werden. (RFa. **5**. 27—28. Amsterdam. Lab. d. Marine.) HEFELMANN.

C. J. Lintner und **G. Düll**, *Über den Einfluſs der sog. stickstofffreien Extraktstoffe auf das Ergebnis der Stärkebestimmung in Cerealien.* In wss. Auszügen von Cerealien geht leicht ein Hauptbestandteil der sog. N-freien Extraktstoffe, das Gummi über, welches als Spaltungsprodd. Galaktose und Xylose liefert. Erstere ist schwer gärend und reduziert FEHLING'sche Lsg. etwas weniger als Dextrose, letztere ist nicht gärungsfähig und reduziert eher etwas stärker als Dextrose. — Um den Einfluſs von Gelaktose und Xylose näher zu ermitteln, führten Vff. die Stärkebestimmung nach MÄRCKER in Gerste, Weizen, Mais und Kartoffelmehl aus, beseitigten dann die Dextrose wie üblich durch Gärung und bestimmten im Rückstande die noch vorhandenen reduzierenden Stoffe mit FEHLING'scher Lsg. Bei Umrechnung der Dextrose auf Stärke mit dem Faktor 0,9 und Bestimmung der reduzierenden Stoffe des Gärrückstandes nach ALLIHN ergaben sich folgende Werte:

	I. Stärke	II. Unvergorene reduz. Stoffe auf Stärke berechnet:
Gerste	56,86%	2,7%
Weizen	56,27 „	4,0 „
Mais	62,50 „	1,5 „
Kartoffelmehl	65,03 „	2,0 „

Die um die Werte II verminderten Stärkewerte I würden der Wahrheit näher kommen, als die Werte I, wenn nicht der theoretische Faktor 0,9 unrichtig wäre.

Der Begründer des üblichen Invertierungsvers., R. SACHSSE (**78.** 782) gab den Faktor 0,97 und SOXHLET (WBr. 1885. 193) den Faktor 0,94 zur Umrechnung der Dextrose auf Stärke an. Die Revisionsverss. der Vff. mit Kartoffel-, Reis-, Roggen- und Weizenstärke liefert bei 3stdg. Invertierungsdauer und bei Anwendung von 15, bezw. 20 ccm HCl pro 3 g Stärke in 200 ccm W. im Mittel den Faktor 0,941, übereinstimmend mit SOXHLET. Die Vergleichung der Stärkegehalte, mit dem Faktor 0,94 oder 0,9 unkorr. oder durch die unvergärbaren Stoffe korr. berechnet, lehrte nun, dafs die gröfsten Abweichungen die mit dem Faktor 0,94 berechneten unkorr. und die mit 0,9 berechneten korrigierten Werte zeigten; dagegen ergab sich, dafs die mit 0,9 berechneten unkorr. %-Zahlen am meisten mit den korr., mit 0,94 berechneten übereinstimmten: Gerste 56,86 zu 56,57; Weizen 56,27 zu 54,59; Mais 62,50 zu 63,18; Kartoffelmehl 65,03 zu 66,32. — Es folgt hieraus, dafs sich mit Anwendung des Faktors 0,9 die Fehler, welche durch Gegw. N-freier Extraktstoffe entstehen, mehr oder weniger unter Umständen vollkommen kompensieren. Vff. empfehlen daher, in Cerealien zur Umrechnung der Dextrose auf Stärke den Faktor 0,9 ohne jegliche Korrektur anzuwenden. Da wo N-freie Extraktstoffe, wie in Trebern, Kleien, vergorene Maischen, in gröfseren Mengen zugegen sind, liefert der Faktor 0,9 keine Näherungswerte mehr. Ist Stärke bei Anwesenheit N-freier Extraktstoffe zu bestimmen, so giebt der Faktor 0,94 die richtigsten Werte. (ZAng. 1891. 537—38. München. Gärungschem. Lab. d. Techn. Hochsch.) HEFELMANN.

K. N. Puritz, *Bestimmung der Peptone im Magensafte.* Der hauptsächlichste Mangel früherer Methoden besteht nach dem Vf. darin, dafs sich die Albumine nicht vollständig von den Peptonen trennen lassen. Die Trichloressigsäure ist frei von diesem Fehler. Sie fällt die Proteïde, 100 g Albumin verlangen 28 g Säure. Auch die Peptone werden mit gefällt, l. sich aber im Überschufs der Säure wieder auf. Hemialbumose löst sich nicht im Überschufs der Säure in der Kälte, wohl aber in der Wärme, um dann beim Erkalten wieder auszufallen. (Wr. Nr. 3. 1891; ACF. **14.** 14. Juli.) SACHSSE.

K. E. Wagner, *Analyse des Magensaftes.* Vf. vergleicht die Methode von WINTER zur Bestimmung der Salzsäure mit der bekannten Methode von SJÖQUIST (**88.** 1495) u. der von MINTZ (**89.** II. 611). WINTER verfährt folgendermafsen. Man bringt in drei Schälchen je 5 ccm der Fl. Die erste Probe wird mit einer konzentrierten Lsg. von Soda übersättigt, eingedampft u. geglüht u. in dem Rückstande das Chlor bestimmt. Die zweite dampft man ein, setzt dann Soda zu, glüht u. verfährt wie früher. Die dritte Probe dampft man ein, glüht ohne Sodazusatz u. bestimmt wieder das Chlor. Durch eins erfährt man das ganze Chlor, die Differenz von eins u. zwei giebt die freie Säure, die Differenz von drei u. zwei das in organ. Verb. befindliche Chlor, und drei endlich das Chlor in mineralischer Verb. Die Methode von SJÖQUIST giebt nicht nur die freie Salzsäure, sondern auch die in organischen Verbb. enthaltene, weil das Bariumcarbonat sich auch mit den letzteren verbindet, wenn auch nicht vollständig, da unter den organischen Cl-Verbb. einige beständiger zu sein scheinen, so dafs sie von dem Bariumcarbonat nicht zers. werden. Besser ist die Methode von MINTZ, obwohl die Bestimmung der freien Salzsäure allein immer nur eine ungenügende Analyse des Magensaftes darstellt. (Wr. Nr. 5, 6 u. 7. 1891; ACF. **14.** 15—18. Juli.) SACHSSE.

M. H. Manseau, *Über Santonin. Zur Bestimmung des Santonins* im Wurmsamen mischt man die fein gepulverte Droge mit $Ca(OH)_2$, behandelt die M. mit A., verjagt den A. durch Destillation u. neutralisiert den Rückstand mit HCl. Hieraus wird die rohe, harzartige M. (1—2 g) in 300 ccm A. (D. 0,935) gel., mit Pb-Acetat im Überschusse versetzt u. die gesamte Fl. eine Stunde lang auf 60—70° erhalten. Man filtriert den Nd. ab, wäscht mit warmem A. nach, der das gebildete Pb-San-

tonat l., behandelt die filtrierte Lsg. mit Na_2CO_3, trennt sie von $PbCO_3$, dampft den A. ab, neutralisiert den Rückstand abermals durch HCl u. wägt das Rohsantonat auf tariertem Filter nach 24 Stdn. — Zur Santoninbestimmung in Pillen erschöpft man 12 Stück mit Chlf. vollständig u. dampft die Chlf.-Lsg. auf dem Wasserbade ab. Resultate nicht ganz genau. — Bei Santoninvergiftungen hat man den Harn qualitativ auf Santonin zu prüfen. Man verdampft denselben zur Sirupsdicke, behandelt ihn mit Chlf., filtriert das Chlf.-Gemenge auf einem mit Chlf. befeuchteten Filter, verdampft das Filtrat bei gelinder Wärme, giebt zu dem Rückstande vier bis fünf Tropfen NaOH u. etwas 90%ig. A. Beim Verdampfen tritt eine ziegelrote bis blutrote Färbung auf. (Rép. de Pharm. 1891. 1 u. 2; RPha. **2**. 91.) HEFELMANN.

James Bell, *Analyse von Spirituosen.* 1. *Bestimmung der freien Säuren.* 50 ccm der Fl. werden in einer Glasretorte bis zur Trockene abdestilliert. Das Destillat neutralisiert man genau mit Zehntelnormal-$Ba(OH)_2$-Lsg. u. Phenolphtaleïn als Indikator, verdampft zur Trockene, bestimmt das Gewicht der Ba-Salze, zersetzt diese darauf durch H_2SO_4, wägt das entstandene $BaSO_4$ u. berechnet aus letzterem u. aus dem Gewichte der Ba-Salze der organischen Säuren das Molekulargewicht der letzteren.

2. *Bestimmung der zusammengesetzten Ester.* Man neutralisiert in 50 ccm zunächst die freien Säuren mit Zehntelnormal-$Ba(OH)_2$, destilliert die Fl. bis zur Trockene ab. Die ersten 30 ccm des Destillates fängt man gesondert auf. Die Destillate werden je mit 3—4 ccm Zehntelnormal-$Ba(OH)_2$ vers. u. 3 Stdn. lang unter Druck bei 100° verseift. Nach der Verseifung titriert man den Inhalt beider Druckflaschen zurück mit Zehntelnormal-H_2SO_4. Die Bestimmung des Mol.-Gew. der Säuren geschieht wie bei 1. — Zur getrennten Bestimmung jeder einzelnen Säure geht man von 2—500 ccm des Sprits aus, stellt die Ba-Salze, wie oben angegeben, dar, bestimmt deren Gewicht u. destilliert dieselben nach Auflösen in W. successive mit 8—12 ccm Zehntelnormal-H_2SO_4. Die einzelnen Destillate werden gesondert aufgefangen, mit Zehntelnormal-$Ba(OH)_2$ neutralisiert u. weiter nach 1 behandelt. (Die exakten Methoden von LUCK (ZA. **10**. 184), welche POLENSKE (**90**. II. 179. 638) zur Analyse von Essenzen herangezogen hat, scheinen dem Vf. unbekannt zu sein. D. Ref.).

3. *Bestimmung der höheren Alkohole.* Nach RÖSE-HERZFELD-WINDISCH. (Anl. **16**. 171—74.) HEFELMANN.

E. Twitchell, *Die Bestimmung von Harz in seinen Mischungen mit Fettsäuren.* Die Methode gründet sich auf folgende Beobachtungen: Durch Einleiten von HCl-Gas in die absolut alkoh. Lsg. eines Gemisches von Fettsäuren u. Harz werden nur erstere, u. zwar vollständig esterifiziert, während Harzsäuren in freiem Zustande verbleiben; ferner sind die Fettsäureester in alkoh. Lsg. neutral u. durch Alkalien in der Kälte nicht verseifbar, während Harz bekanntlich in alkoh. Lsg. sauer reagiert u. sich mit KOH leicht zu einer l. Seife verbindet. Zur Harzbestimmung kann man gewichtsanalytisch oder titrimetrisch verfahren.

1. *Gewichtsanalytisch.* Man l. 2—3 g des Harzfettsäuregemisches in dem 10-fachen Vol. absoluten Alkohol u. leitet einen mäßig starken Strom trockenes HCl-Gas ein, während die Flasche von außen durch W. gekühlt wird. Nach 45 Minuten ist die Rk. beendet. Man läßt dann noch 1/2 Stde. stehen, verdünnt hierauf mit ca. dem 5-fachen Vol. W. u. kocht, bis die saure Lsg. klar ist u. die Ester, die das Harz in Lsg. halten, oben schwimmen. Man fügt nun etwas Naphta hinzu, spült die ganze Fl. in einen Scheidetrichter, wäscht mit Naphta nach, zieht die saure Lsg. ab, wäscht die Naphtalsg. (50 ccm) einmal mit W. u. behandelt dann im Scheidetrichter unter Schütteln mit einer Lösung von 0,5 g KOH und 5 ccm A. in 50 ccm W., wodurch

das Harz sofort verseift wird, u. sich zwei völlig getrennte Schichten bilden. Die Harzseifelsg. wird abgezogen, mit Säure zers. u. das Harz gesammelt u. gewogen. Die verwendete Naphta ist Gasolin von 74°. — 2. *Titrimetrisch.* Man verfährt anfangs wie bei 1, wäscht aber den Flascheninhalt nicht mit Naphta, sondern mit Ä. u. wäscht die äther. Lsg. im Trichter dann sorgfältig mit W., bis letzteres nicht mehr saure Rk. zeigt. Sodann fügt man 50 ccm zuvor neutralisierten A. hinzu u. titriert mit NaOH-Lsg. Man berechnet den Prozentgehalt des Harzes, wenn das Bindungsäquivalent desselben bekannt ist, aus den verbrauchten Kubikzentimetern Lauge. (JACh. 5. 379; ChZ. 15. Rep. 225.) HEFELM.

W. Fahrion, *Zur Prüfung von Leinölfirnis.* Zur Feststellung des Oxydationsgrades eines Leinölfirnisses empfiehlt Vf. die *Bestimmung der Oxyfettsäuren* (vgl. **91**. I. 903), welche überhaupt in allen teilweise oxydierten Ölen gut ausführbar ist. — Ausführung. Man verseift 3—5 g Firnis mit 15—25 ccm 8%-ig. alkoh. NaOH-Lsg. unter Umrühren über freiem Feuer, verjagt den A. vollständig, nimmt die Seife mit 50—70 ccm h. W. auf und spült die Lsg. in einen 50 ccm-Scheidetrichter. Hierauf zers. man die Lsg. mit verd. HCl, kühlt ab, giebt 100 ccm PAe. hinzu, schüttelt durch, läfst nach erfolgter Klärung die wss. Lsg. ab u. giefst durch die obere Öffnung die PAe.-Lsg. ab. Die Oxyfettsäuren bleiben an den Trichterwänden haften; sie werden mit PAe. mehrmals ausgewaschen, in möglichst wenig h. A. gelöst und die alkoh. Lsg. in geräumiger Pt-Schale auf dem Wasserbade verdampft. Der Rückstand wird noch genau 1 Stde. bei 100—105° getrocknet. — Vf. fand in verschiedenen Sorten Leinölfirnis 0,6—31,6% Oxysäuren. Letztere bilden ein dickes, dunkelrotes, in A. u. Ä. vollständig l. Öl und bestehen vermutlich ganz oder gröfstenteils aus einem Gemische von Linolensäure, $C_{18}H_{30}O_8$ u. Isolinolensäure, $C_{18}H_{30}O_8$ (vgl. HAZURA **88**. 1260.) (ZAng. 1891. 540.) HEFELMANN.

Patente.

L. Mond, Northwich, England, *Vernickeln und Darstellung von Gegenständen und Abdrücken aus Nickel.* Man erhitzt die zu überziehenden Gegenstände und bringt dieselben dann mit den Dämpfen des Nickelkohlenoxyds, welche vorteilhaft mit anderen indifferenten Gasen verdünnt sind, in Berührung, oder man taucht, bestreicht oder bespritzt die zweckmäfsig erhitzten Gegenstände mit der flüssigen Verbindung bezw. einer Lösung derselben in Benzol, Petroleum etc.

Die zu behandelnden Gegenstände haben zweckmäfsig reine Oberflächen, oder aber sie werden vorher mit Graphit oder einem anderen geeigneten Material überzogen. Auf diese Weise können Gegenstände (namentlich im ersteren Falle) vernickelt, oder es können (namentlich im letzteren Falle) Abdrücke derselben in Nickel, ähnlich denjenigen durch Galvanoplastik erzeugten, und dünne Nickelbleche und Röhren hergestellt werden. (Pbl. 12. 672. DRP. 57637. 28/10. 30.)

R. Falk, Berlin, *Darstellung leitender Überzüge auf Nichtleiter für galvanoplastische Zwecke.* Das Verfahren, Körper auf leichte Weise mit festhaftenden Metallüberzügen zu versehen, besteht darin, dafs die Körper in schwachprozentiges Kollodium, Leim, Albumin, Lack oder ähnliche Körper, in welchen reduzierbare Silbersalze, wie Silbernitrat, Chlorsilber, Bromsilber etc., gelöst sind, eingetaucht werden. Durch dieses Eintauchen und nachheriges Abtropfenlassen dieser äufserst dünnflüssigen Lösung werden die Körper mit einer äufserst feinen und gleichmäfsigen Schicht von mit Metallsalzen gesättigtem Kollodium, Leim, Albumin etc. überzogen, welche Salze dann entweder in der feuchten oder trockenen Kollodiumschicht reduziert werden. Äufserst glatt und gleichmäfsig verläuft die Reduktion bei Anwendung von Eisenoxydul, Pyrogallol, Hydrochinon u. dergl. Körpern, und es entsteht sofort auf allen

Teilen des Nichtleiters ein äufserst feiner, gleichmäfsiger, von Kollodium etc. fest zusammengehaltener Niederschlag, auf welchen dann jeder beliebige galvanische Überzug gebracht werden kann. Für die Zwecke der Praxis haben sich die Silbersalze, wie Silbernitrat, Chlorsilber etc., am besten bewährt. (Pbl. **12.** 672. DRP. 57 853 5/11. 90.)

A. Wohl und **A. Kollrepp**, Berlin, *Darstellung von Invertzucker durch Schmelzen von Raffinaden und hochprozentigem Rohzucker mit sehr geringen Mengen von Mineralsäuren.* Nach diesem Verfahren verwendet man konzentrierte, in der Regel 70 bis 80prozentige Zuckerlösungen zur Inversion, erwärmt indessen nur auf 70 bis 95° C. und begnügt sich mit einer sehr geringen Menge invertierender Säure, nämlich etwa $^1/_{10}$% hydratfreier Salzsäure, Bromwasserstoffsäure der Salpetersäure oder $^4/_{10}$% Schwefelsäure, Phosphorsäure, Flufssäure oder schwefliger Säure. Bei Verarbeitung von aschereichem Zucker ist der Säurezusatz um die zur Zerlegung der Aschensalze erforderliche Menge zu vermehren, derart, dafs im ganzen etwa ein- bis dreimal soviel hydratfreie Säure angewendet wird, als die Menge der Asche des Zuckers beträgt. Die in den Invertzucker gelangende geringe Menge Säure kann in bekannter Weise durch doppelkohlensaures Natron abgestumpft oder bei erheblicherer Menge, falls Schwefelsäure, schweflige Säure, Phosphorsäure oder Flufssäure angewandt wurde, durch Ausfällen mit Calciumcarbonat und Filtration entfernt werden. Der nach dem Verfahren hergestellte Invertzuckersirup soll besonders als Winterfutter für Bienen, zum Versüfsen von Spirituosen und Süfsweine und zur Champagnerfabrikation benutzt werden. (Pbl. **12.** 686. DRP. 57 368. 11/7. 89.)

F. Sauer, Schöneberg bei Berlin, *Darstellung von Malzwein.* Nachdem Malzwürze bei etwa 50° C. einer Milchsäuregärung unterworfen ist und unter partieweisem Zusatz von Rohrzucker, Traubenzucker oder Fruchtzucker oder einem Gemisch derselben vergoren wurde, wird diese vergorene Flüssigkeit bei Temperaturen oberhalb 50° C. unter gleichzeitiger Berührung mit dem gewöhnlichen Sauerstoff der Luft mit oder ohne Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd gelagert. (Pbl. **12.** 709 DRP. 58 161. 26/6. 90.)

M. M. Rotten, Berlin, *Färben von Textilstoffen in der Hyposulfit-Indigoküpe.* Das Verfahren besteht darin, dafs die Textilstoffe nach ihrer Entnahme aus der Sulfitküpe unter möglichstem Abschlufs der Luft sofort in eine Sauerstoffgas absorbiert enthaltende Flüssigkeit übergeführt und bis zum vollständigen „Vergrünen“ in derselben belassen werden, damit selbst bei gröfseren gleichzeitig in die Küpe eingetauchten Mengen von Textilstoffen durch die an allen Teilen der letzteren gleichzeitig beginnende und überall gleichmäfsig fortschreitende Oxydation eine durchweg gleichmäfsige Färbung erzielt wird. Um das Indigoweifs bei der Herstellung heller Farbtöne in einer zur gleichmäfsigen Oxydation geeigneten Lösung zu halten, kann dem zum Vergrünen benutzten Wasser Ammoniak zugesetzt werden. Damit die Erzeugung gleichmäfsiger Farbtöne ermöglicht und eine nachteilige Veränderung des Garnes durch das überschüssige Alkali verhindert wird, erhält die zum Färben benutzte, schwach alkalische Küpe während des Gebrauches derselben in gewissen Zeiträumen einen Zusatz einer gewissen Menge von durch Einwirkung von Zink und Natriumbisulfit entstandener saurer Lösung. (Pbl. **12.** 660. DRP. 58 124. 22/10. 90.)

H. Thies, Laaken bei Barmen-Ritterhausen und **F. Cleff**, Rauenthal bei Barmen-Ritterhausen, *Färben und Drucken mit Anilinschwarz unter Verwendung von Fluorwasserstoffsäure.* Die Neuerung besteht darin, dafs die bei der Erzeugung des Anilinschwarz neben Anilin und Oxydationsmitteln bisher benutzten Säuren (Salzsäure, Salpetersäure, Weinsäure etc.) zum Teil durch Flufssäure ersetzt werden. Derselben wird von den Erfindern als Vorzug zugeschrieben, sich leicht zu verflüchtigen und die Fasern bei hoher Temperatur wenig anzugreifen, während die bisher verwendeten Säuren zum Teil zu träge, zum Teil zu heftig im Verlaufe der Reaktion einwirken, teils sich schwerer verflüchtigen und dadurch veranlassen, dafs am Ende der Reaktion übermäfsig viel Säure vorhanden ist, welche zu heftig wirkt. (Pbl. **12.** 632 DRP. 57 467 6/8. 90.)

Schlufs der Redaktion: den 7. Oktbr. 1891.

Chemisches Central-Blatt.

1891 Band II. **No. 18.** **28. Oktober.**

Apparate.

E. Leybold's Nachfolger, *Neue Glasgefäfse zu wissenschaftlichen Zwecken.* Bei gewissen chemischen, physikalischen etc. Unterss. sind kleinere Flüssigkeitsbehälter, deren Wände ebene, gleichmäfsig dicke u. vollkommen durchsichtige Flächen bilden, nötig. Dieser Anforderung entsprechen die gewöhnlichen geblasenen oder geprefsten Glasgefäfse nicht, u. half man sich bisher durch Einsetzen eben geschliffener Platten an Stelle der durch Wegschleifen entfernten oder durch Metallfassungen. Vf. gelang es nun, aus Krystallspiegelglas mit Hilfe eines besonders präparierten Bindemittels Glaskasten etc. herzustellen, welche nicht allein der Einw. fast aller chem. Agenzien

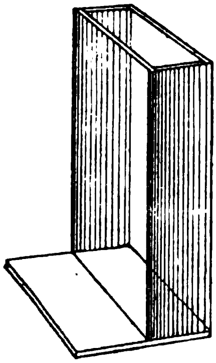


Fig. 50.

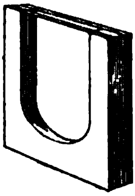


Fig. 51.

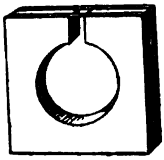


Fig. 52.

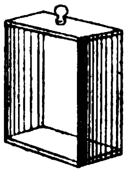


Fig. 53.

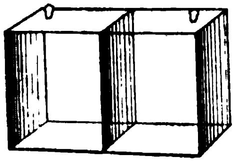


Fig. 54.

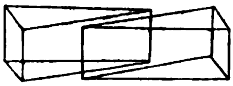


Fig. 55.

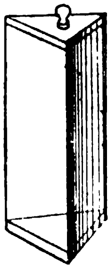


Fig. 56.

(wss., alkoh., saure, alkal. Lsgg.) widerstehen, sondern auch im Luftbade ohne Schaden über 400° C. erhitzt werden können. In dieser Weise hergestellte Absorptionskästchen (Fig. 50—53) eignen sich gleich vorzüglich zur Absorption von Licht- und Wärmestrahlen. Das Kästchen (Fig. 54) gestattet die gleichzeitige Beobachtung zweier Fll. (z. B. Normalfl. und die zu unters.). Die prismatischen Tröge (Fig. 55) bilden paarweise gleich in geeigneter Weise kombiniert ein Absorptionsgefäfs mit parallelen Wänden, und lassen sich durch Verschieben derselben rasch Flüssigkeitsschichten verschiedener Dicke herstellen. Das Hohlprisma (Fig. 56) kann sowohl für Schwefelkohlenstoff als auch für jede andere Fl. benutzt werden und wird niemals undicht. (ZA. **30**. 4. Heft. 450—52. Köln.) WACHTER.

P. G. Unna, *Dampftrichter.* Derselbe besteht aus einer Cu-Hohlkugel, von der ein oberes Segment als Deckel abzuheben ist. Ein im Boden der Kugel befindliches Loch ist mit einem Gummistopfen verschlossen u. läſst die Röhre eines emaillierten eisernen Trichters hindurch, dessen oberer Rand etwas höher steht als der Rand der Cu-Blase nach Abhebung des Deckels. Letzterer wird durch einen halbkreisförmigen, schmiedeeisernen, 1 cm dicken, 2 cm breiten, beweglichen Bügel mittels Flügelschraube auf der Cu-Blase fixiert. Der schräg nach unten abgehende Fortsatz der Cu-Blase dient zum Erhitzen des W.; ein in den Deckel eingelassenes Messingrohr mit Hahn dient als Ventil. Die Dichtung zwischen Deckel u. Cu-Blase bildet ein Ring aus gummierter Leinwand. Der Dreifuſs des Dampftrichters ist so hoch, daſs ein Literkolben bequem darunter Platz hat.

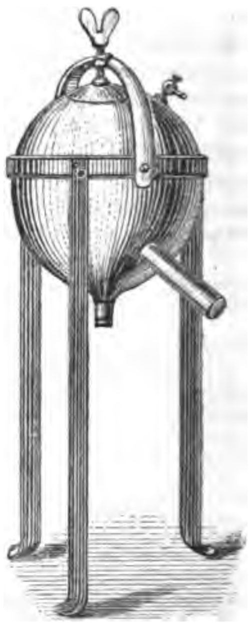


Fig. 57.

Zum Filtrieren des Nähragars z. B. braucht man Agar nur $^1/_2$ Stunde auf offenem Feuer zu sieden, direkt mit den Nährsubstanzen zu versetzen u. direkt in den Trichter zu geben, der mit Papierfilter, welches 2 cm hoch mit gut geglühtem Kieselguhr gefüllt ist, versehen ist. — Der Wasserspiegel darf nicht höher als 3 cm unter dem Trichterrande stehen. — Man schraubt nun bei geschlossenem Ventilhahn den Deckel fest auf u. erhitzt das W. durch eine Flamme. Das Filtrieren, das die Dampfspannung im Innern der Cu-Blase anzeigt, muſs so reguliert werden, daſs keine gröſseren Dampfblasen den konst. Filterstrom unterbrechen. So wie dies eintritt, verkleinert man die Flamme u. beläſst sie fernerhin in dieser Höhe. Ventilregulierung hat nur dann zu erfolgen, wenn man diese Vorsicht auſser Acht gelassen hat; alsdann dreht man den Hahn ganz langsam auf, wenn das Filtrieren zu stürmisch vor sich geht. — Die Vorteile des Apparates sind folgende: 1. groſse Zeitersparnis ($^1/_4$ der Zeit bei 2%ig. Agar); 2. Möglichkeit, konzentriertere Lsgg. (z. B. 3%ig. Agar) zu filtrieren; 3. Reduktion des Gasverbrauches auf $^1/_{20}$—$^1/_{30}$; 4. sichere Sterilisierung von Nährlsgg. — Schraubt man den Deckel des Dampftrichters auf und setzt einen Doppelballon auf den Ventilhahn, so kann man auch in der Kälte mit demselben Druck filtrieren (z. B. Blutserum) nach dem Prinzip des Drucktrichters. (CBk. **9**. Nr. 23. Hamburg; Naturw. Wchsch. **6**. 344—45.) HEFELMANN.

Fig. 58.

***Franz Hugershoff,** *Gaskochofen.* Bei diesem Ofen ist das Prinzip des Terquembrenners verwertet, wie sich ohne Erläuterung aus der Fig. 58 selbst ergiebt. Das Schlauchstück besteht aus Pockholz, wodurch ein Anbrennen des Schlauches

vermieden wird. Bei vollem Gasdruck giebt der Ofen eine ganz bedeutende Hitze, während andererseits durch Eindrehen die Flammen ganz klein gemacht werden können, ohne zurückzuschlagen. Er wird von der mechanischen Werksätte des Obengenannten geliefert. (Originalmitteilung.)

Allgemeine und physikalische Chemie.

M. Le Blanc, *Die elektromotorischen Kräfte der Polarisation.* Die Arbeit bildet den ersten Versuch, sich über die Erscheinungen der galvanischen Polarisation vom Standpunkte der elektrolytischen Dissociationstheorie Rechenschaft zu geben. Wenn durch einen galvanischen Strom die Ionen des gelösten Stoffes zur Ausscheidung gelangen, so wird es der Aufwendung einer bestimmten elektromotorischen Kraft bedürfen, um die Abscheidung zu erzielen, d. h. um die Ionen ihrer elektrischen Ladung zu berauben. Zur Trennung der Ionen innerhalb der Lsg. bedarf es keines Arbeitsaufwandes, weil sie eben frei (d. h. nur durch elektrische Kräfte aneinander gebunden) in der Lsg. beweglich sind; um aber die Abscheidung zu ermöglichen, wird das Moment der elektrostatischen Doppelschicht an den Elektroden eine bestimmte Gröfse erreichen müssen, um den Ausgleich der Elektrizitäten zu ermöglichen. Letztere wird abhängen: 1. von der Festigkeit, mit welcher jedes Ion seine elektrische Ladung behält, welche Vf. als „Haftintensität“ bezeichnet, 2. von jeder Art der Einw., die das ausgeschiedene Ion erfährt u. die auf die Leichtigkeit der Ausscheidung von Einflufs sein mufs. Natürlich beobachtet man immer die Summe zweier Polarisationswerte, nämlich des positiven und des negativen Ions. Wenn man, wie von vornherein sehr wahrscheinlich, die Annahme macht, dafs die Haftintensitäten gleichartiger Ionen auch gleich grofs sind, so wird es einer ganz bestimmten elektromotorischen Kraft bedürfen, ehe Ausscheidung eintritt, und erst wenn die Kraft des polarisierenden Stromes diese Gröfse überschritten hat, kann merkliche Stromleitung erfolgen.

Zur Entscheidung der wichtigen Frage, ob sich ein derartiger Sprung experimentell nachweisen läfst, verfuhr Vf. in der Weise, dafs er die Ausschläge eines in den Stromkreis eingeschalteten Galvanometers beobachtete, während die Kraft des polarisierenden Stromes allmählich gesteigert wurde; als Elektroden dienten Drähte aus reinstem Platin. Beim Vergröfsern der elektromotorischen Kraft des polarisierenden Stromes erfolgte stets ein momentaner Ausschlag, welcher vom Ladungsstrom der Elektroden herrührte u. alsbald wieder fast völlig verschwand, bis jene einen gewissen Wert erreicht hatte, nach Überschreitung dessen ein dauernder bedeutender Ausschlag zu beobachten war; dieser Wert entspricht dem gesuchten Grenzwerte der Polarisation und liefs sich in den meisten Fällen bis auf 0,05 Volt genau bestimmen.

Die Unters. normaler Lsgg. der verschiedensten Elektrolyte lieferte folgende Ergebnisse. Natrium- u. Kaliumsalze haben gleiche Werte; auffallend kleine Werte liefern die Jodide; im grofsen u. ganzen ist das Polarisationsmaximum eine additive Eigenschaft der beiden Ionen. Die Na-Salze einer grofsen Anzahl organischer Säuren haben nahe gleiche Werte (ca. 2,05 Volt), was Vf. zur Schlufsfolgerung führte, dafs das Wasser zuweilen primär an der Elektrolyse teilnimmt, nämlich dann, wenn die Haftintensität eines der Ionen gröfser ist als diejenige der Ionen des W.s (H u. OH); in diesem Falle findet die Ausscheidung der letzteren statt, die im W. stets, wenn auch in äufserst geringer Menge, vorhanden sind. Es folgt aus dieser Annahme, dafs der Polarisationswert der verschiedenen Elektrolyte einen bestimmten Maximalwert nicht überschreiten kann, nämlich denjenigen nicht, welcher der Zers. des W.s entspricht. In den Fällen, wo das positive Radikal z. B. eine geringere Haftintensität besitzt als das Wasserstoffion, wie Silber, Zink etc., ist natürlich im Sinne dieser Anschauung die Ausscheidung dieses Ions als primär aufzufassen. Bei Anwendung von Pt-Elektroden beträgt der Zersetzungswert des W.s 1,70 Volt.

Auch in den Fällen, wo das Metall primär sich ausscheidet, war eine deutliche Additivität zu erkennen, und zwar richteten sich die Werte des Polarisationsmaximums nach der Bildungswärme der verschiedenen Metallverbb. — In den Fällen, wo das Polarisationsmaximum dem Zersetzungswert des W.s entspricht, liefs sich keine Änderung desselben mit der Verd. erkennen, was mit den Anschauungen des Vf.s im Einklang ist; anders verhalten sich die Säuren mit kleineren Werten. (ZP. 8. 299 bis 330. 11/8. [Juni.] Phys.-chem. Lab. Leipzig.) NERNST.

Victor Meyer, *Die langsame Verbrennung von Gasgemischen.* Vf. hat unters., ob ähnliche Gesetzmäfsigkeiten, wie sie BUNSEN u. ROSCOE für die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff aufgestellt haben, auch bei dem gewöhnlichen Knallgas sich beobachten lassen. Vf. fand zunächst, dafs sich H u. O unter gewissen Umständen auch langsam verbinden können. Erhitzt man nämlich feuchtes Knallgas über Quecksilber im Diphenylamindampf, also bei 305°, so ist nach 1—2 Wochen das ursprüngliche Volum bis auf einen kleinen Rest verschwunden, womit sich die entgegengesetzte Angabe von DULONG u. PETIT als irrtümlich ergiebt. Offenbar beeinflufst das Metall den Verlauf der Rk., denn man kann während derselben deutlich die vorübergehende Bildung und darauf folgende Reduktion von Quecksilberoxyd bemerken. Hiermit im Einklang steht, dafs bei Ausschlufs von Hg oder anderen Metallen im Diphenyldampf keine u. im Schwefeldampf (448°) nur eine langsame Verb. bemerkbar wurde. Erst bei 518°, der Temperatur des Schwefelphosphordampfes, erfolgte die Umwandlung des Knallgases in W. erheblich schneller. CO verbindet sich mit O leichter, denn schon in verhältnismäfsig kurzer Zeit wurden bei 448° beträchtliche Mengen von CO_2 gebildet. Bei allen diesen Versuchen war von irgendwelcher Proportionalität zwischen Zeitdauer und Menge des gebildeten W.s nichts zu bemerken, denn es kam öfters vor, dafs in einer Stunde mehr Knallgas verbraucht wurde, als bei einem anderen Versuch in der doppelten Zeit, obwohl beide Versuche scheinbar unter genau gleichen Bedingungen stattfanden.

Offenbar sind nach den ähnlichen Erfahrungen BUNSEN's u. ROSCOE's sonst unmerkbare Verunreinigungen mit fremden Gasen an diesen Unregelmäfsigkeiten schuld. Zumal die winzige Luftmenge, welche in Form einer äufserst dünnen Gasschicht an der Oberfläche des Glases haftet, läfst sich nur äufserst schwer entfernen, und in ihr liegt die Hauptfehlerquelle bei allen derartigen subtilen gasometrischen Verss. Es war daher die Hauptaufgabe, ein absolut reines Knallgas darzustellen. Der dazu dienende Apparat (Fig. 59) war ganz aus Glas geblasen und hatte nur an der Stelle *a* ein gläsernes Schliffstück zum Nachfüllen von W. Das Knallgas wurde elektrolytisch aus h. W. (zur Vermeidung von Ozon u. Wasserstoffsuperoxyd) dargestellt und wurde in drei MITSCHERLICH'schen Kugelapparaten mit konz. Schwefelsäure getrocknet. Von hieraus trat das Knallgas in ein System von 21 durch Kapillaren verbundene Kugeln ein, die dann für die Verss. einzeln abgeschmolzen wurden. Dies gelingt trotz des Knallgases, wenn die Kapillaren sehr eng sind. Man bemerkt dann beim Zuschmelzen und bei feuchtem Knallgas zuweilen ein kleines Flämmchen, welches sich einige Millimeter in die Kapillare hineinzieht, dann aber erlischt. Ist das Knallgas aber trocken, so tritt überhaupt keine Feuererscheinung ein, und es wird auch keine nachweisbare Menge W. gebildet.

Vor dem Füllen mit Knallgas wurden die Kugeln zunächst dadurch gereinigt, dafs durch je sieben in gerader Linie verbundene Kugeln warme rauchende Salpetersäure, dann warmes W., endlich trockne staubfreie Luft hindurch gesaugt wurde, worauf die Kugelsysteme durch Zusammenschmelzen vereinigt wurden. Um nach Möglichkeit die an dem Glase haftende Luft wegzuspülen, liefs Vf. das Knallgas je 11—14 Tage u. Nächte ununterbrochen durch das System streichen, ehe die Kugeln abgeschmolzen wurden. Eine absolute Austrocknung des Gases (durch P_2O_5) hielt

Vf. für unnötig, einmal weil ja mit Beginn des Vers. das Gas durch das entstehende W. doch feucht wurde, dann weil nach DIXON absolut trockne Gase sich nur äufserst schwierig verbinden.

Den Erhitzungsapparat zeigt Fig. 60. Das Durchleiten von CO_2 durch den Erhitzungsraum wird nötig, wenn man Schwefelphosphor als Heizflüssigkeit verwendet. Um den Einwand auszuschliefsen, dafs die Erhitzung der einzelnen Kugeln keine ganz gleichartige gewesen sei, wurde noch der Erhitzungsapparat (Fig. 61) benutzt, in welchem je zwei gleiche längliche, mit reinstem Knallgas gefüllte Glasgefäfse neben einander erhitzt wurden. Trotz aller Vorsichtsmafsregeln ergab sich indes, dafs selbst bei sorgfältigster Reinigung u. vollkommenster Gleichförmigkeit des Knallgases nicht einmal Übereinstimmung zwischen zwei unter genau den gleichen Bedingungen angestellten Verss. zu erzielen ist, geschweige denn irgend eine Proportionalität zwischen der Zeitdauer der Erhitzung und der Menge des verbundenen Knallgases beobachtet

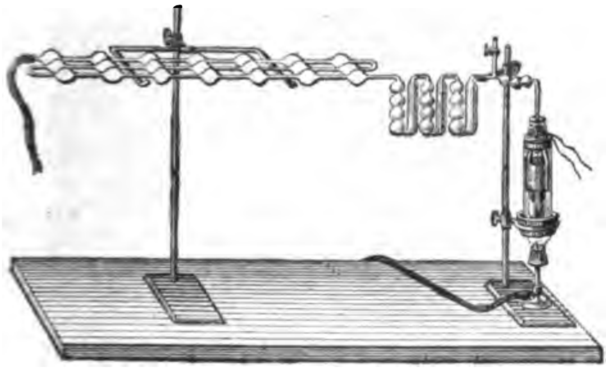


Fig. 59.

Fig. 60.

Fig. 61.

werden kann. Man mufs daher schliefsen, dafs eine in den verschiedenen Verss. verschieden stark wirkende Ursache die Gleichförmigkeit der Resultate aufhebt, welche Vf. in der ungleichartigen Oberflächenbeschaffenheit der Glaskugeln sieht. Diese Vermutung zeigt den Weg an, welcher bei Fortsetzung der Verss. einzuschlagen ist. Da es unmöglich erscheint, zwei glatte sich gegen Knallgas gleich verhaltende Glasoberflächen zu erhalten, da vielmehr minimale, nicht sichtbare Verschiedenheiten der Glasoberflächen von entscheidender Bedeutung für den Verlauf der Rk. zu sein scheinen, so liegt die Möglichkeit nahe, gleich sich verhaltende Gefäfse zu gewinnen, wenn man den umgekehrten Weg einschlägt," nämlich auf die Glattheit der Oberflächen ganz verzichtet und daher vollkommen rauhe Oberflächen herstellt. Vf. beabsichtigt daher, Gefäfse aus inwendig ganz matt geätztem Glase herstellen zu lassen und das Verhalten des Knallgases in denselben zu untersuchen. (NRd. **6**. 349 bis 354. 11/7.) SACHSSE.

W. Ostwald, *Chemische Fernwirkung*. Amalgamiertes Zink wird bekanntlich von verd. Säuren nicht angegriffen; wird es dagegen mit einem Platindrahte umwickelt, so erfolgt in der Säure alsbald Auflösung unter H-Entwickelung. In den Lsgg. von Neutralsalzen wird auch mit Pt armiertes Zn nicht aufgelöst, setzt man aber einige Tropfen Säure zu der Fl., so erfolgt wieder Lsg. Das Pt wirkt bereits, wenn es nur an einem Punkte mit dem Zn in Berührung steht. Bildet man aus

Zn u. Pt einen Bügel, dessen beide Arme so in eine Lsg. von K-Sulfat getaucht werden können, dafs die Flüssigkeitsanteile, welche die beiden Arme umgeben, durch eine poröse Scheidewand voneinander getrennt sind, so l. sich das Zn nur dann merklich, wenn die das Pt umgebende Lsg. sauer gemacht wird. Das Ansäuern der das Zn umgebenden K-Sulfatlsg. hat keine Wirkung, der H erscheint am Pt. Das Charakteristische dieses Verfahrens liegt eben darin, dafs man, um das Zn in Lsg. zu bringen, das Lösungsmittel nicht auf das zu lösende Metall, sondern auf das mit dem Zn verbundene Pt einwirken lassen mufs. Cd verhält sich wie Zn. Sn l. sich leicht in NaCl-Lsg., wenn man es mit Pt verbindet u. die Fl. an letzterem mit Salzsäure ansäuert, K-Sulfatlsg. u. Schwefelsäure wirken beim Sn nur langsam. Al verhält sich ähnlich wie Sn, doch sind die Erscheinungen unbedeutender. Auch die widerstandsfähigeren Metalle l. sich in Fll., welche sie sonst nie angreifen, wenn man sie mit Pt in Verb. setzt u. das spez. Auflösungsmittel auf das Pt einwirken läfst. So l. sich Ag in verd. Schwefelsäure, wenn es mit Pt-Draht verbunden ist und an diesem der Schwefelsäure einige Tropfen Chromsäure zugesetzt werden.

Vf. nennt diese Erscheinungen chemische Fernwirkungen, weil sie sich so darstellen, als übe das spez. Auflösungsmittel der Metalle, wenn es beim Pt appliziert wird, seine Wirkung in die Ferne auf das fragliche Metall aus. Zur Erklärung müssen offenbar elektrolytische Vorgänge in Betracht gezogen werden. Schaltet man nämlich zwischen das Metall u. das Pt ein Galvanoskop von mäfsiger Empfindlichkeit, so erhält man bei unwirksamen Verbb. nur einen kurzen Strom, der alsbald auf sehr geringe Beträge absinkt, während nach Zusatz des wirksamen Stoffes zum Pt alsbald ein heftiger Ausschlag sich zeigt, der ausbleibt, wenn man den wirksamen Stoff mit dem zu lösenden Metalle in Berührung bringt. Nach der Theorie der freien Ionen kann man sich folgende Vorstellung bilden: Es steht ein Metall wie Zink mit der Lsg. eines Elektrolyts, etwa K-Sulfat, in Berührung. Das Zn vermag nur in der Gestalt in Lsg. zu gehen, dafs seine Atome als Ionen mit der entsprechenden elektrischen Ladung sich vom Metalle loslösen, u. da man durch Entziehung positiver Elektrizität aus den Ionen des Metalles diese in ihren gewöhnlichen Eigenschaften wieder erhält, so mufs der Übergang eines Metalles in den Ionenzustand auf der Aufnahme positiver Elektrizität beruhen. Durch den Austritt positiver Ionen wird das ursprünglich neutrale Zink negativ geladen u. die Lsg. positiv. Dies dauert, bis eine gewisse Potentialdifferenz zwischen Metall u. Lsg. sich hergestellt hat; dann zieht das negative Metall so viel positive Ionen an, als durch die Lösungsspannung des Zinks in diese übergehen; es tritt Gleichgewicht ein, eine weitere Lsg. erfolgt nicht. Die hierzu erforderlichen Metallmengen sind aber so gering, dafs sie sich dem analytischen Nachweise entziehen. Verbindet man jetzt mit dem Zink ein anderes Metall, z. B. Pt, so nimmt dieses dieselbe negative Ladung an, wie das Zink, es zieht die positiven Ionen aus der Lsg. an, u. so wird das Gleichgewicht am Zink wieder aufgehoben, seine Lösungstension kommt zur Geltung. So wird das Zn sich immer weiter l., solange die positiven Ionen der Lsg. von dem gleichfalls negativen Platin angezogen werden. Von der Natur des positiven Ions u. von der des Metalles wird es abhängen, ob das letztere die ihm hier zugeschriebene Wirk. äufsern und ob das Ion seine Elektrizität an das Metall abgeben kann. Ist das Ion das Kalium des K-Sulfats, welches die Elektrizität sehr fest hält, so wird kein Übergang der Elektrizität stattfinden. Ersetzt man aber das K-Sulfat am Platindrahte durch Schwefelsäure, so ist die vorhandene Potentialdifferenz ausreichend, um die H-Ionen derselben zu zwingen, ihre elektrischen Ladungen abzugeben, worauf diese in Gestalt von gewöhlichem H entweichen. Durch die Vereinigung ihrer positiven Elektrizität mit der negativen des Platins wird dieses u. somit auch das Zn entladen; und es vermag infolge seines verminderten negativen Potentials neue positive Ionen zu entsenden (sich aufzulösen), u. der Vorgang setzt sich fort, solange noch metallisches

Zn oder H-Ionen zur Verfügung stehen. (Ber. über die Verhdlgn. d. k. Sächs. Ges. d. Wiss. zu Leipzig 1891. 239; NRd. 6. 488—89.) SACHSSE.

C. Schall u. **L. Kossakowsky**, *Zur Lehre von der Verdunstung.* **C. Schall**, *Historisches.* Nach einer Zusammenstellung der älteren Verss. über die Verdunstungsgeschwindigkeit von Fll. teilt Vf. mit, daſs bei einer Anzahl Fll. unter sonst vergleichbaren Umständen die Verdunstungsgeschwindigkeit im Verhältnisse der Molekulargewichte erfolgte, oder daſs mit anderen Worten in gleichen Zeiten gleiche Volume gesättigten Dampfes entwichen; W. u. A. machten jedoch eine Ausnahme. Die Temperatur der verdunstenden Fll. war bei diesen vorläufigen Versuchen nahe die des K.

L. Kossakowsky, *Studien über den Destillationsprozeſs unter Verdunstung aus einer Retorte, sowie über eine mögliche Relation der Diffusionskoeffizienten homologer Ester in der Nähe der atmosphärischen Siedetemperatur.*. Vf. hat die Geschwindigkeit bestimmt, mit welcher eine Anzahl bis auf den K. erhitzter Fll. aus einer Retorte in die Vorlage überdestillierten. Da die Tension des Dampfes durch starke Kühlung bis fast auf Null gebracht wurde, so ist für die Verdampfungsgeschwindigkeit die Diffusionsgeschwindigkeit maſsgebend, mit welcher die Fl. in den Hals der Retorte gelangt, u. letztere repräsentiert eine Art von Stefan'scher Röhre. Bezeichnet h den Abstand des Retortenhalses von der Oberfläche der verdunstenden Fl., p_c den Druck derselben in der Vorlage, welcher mit demjenigen im oberen Teile der Retorte annähernd identisch sein wird, p_1 die Tension der erhitzten Fl., welche in den meisten Fällen dem Atmosphärendrucke gleich war, p den Luftdruck im Apparate u. k den Diffusionskoeffizienten, wie er den jeweilig bestehenden Bedingungen der Temperatur u. des Druckes entspricht, so ergiebt sich der Raumteil v des diffundierenden Dampfes:

$$v = \frac{k}{h} \ln \frac{p-p_c}{p-p_1}.$$

Durch Integration läſst sich hieraus die Menge Fl. ermitteln, welche während einer bestimmten Zeit, während der die Höhe h sich ändert, in die Vorlage übergeht. Die Gleichung besitzt jedoch nur annähernde Gültigkeit, weil der Diffusionskoëffizient k mit der Höhe sich ändert, die geometrischen Verhältnisse keine so einfachen sind wie bei den STEFAN'schen Verdunstungsröhren etc. Thatsächlich ergab denn auch die experimentelle Prüfung vielfach abweichende Resultate; empirisch wurde auch bei diesen Versuchen die Regel gefunden, daſs für eine ganze Reihe von Substanzen bei gleicher Spannung in der Nähe des K. unter Atmosphärendruck u. bei konstantem Tensionsgefälle die Zeiten gleicher überdestillierender Gewichte sich den Molekulargewichten verkehrt proportional verhalten. Nur die ersten Glieder der Alkoholreihe machen eine Ausnahme. Vf. sucht die Erklärung dieser Regelmäſsigkeit darin, daſs die Diffusionskoeffizienten in der Nähe der Siedetemperatur der verschiedenen Fll. letzterer proportional anwachsen. (ZP. 8. 158—82 u. 241—71. Zürich.) NERNST.

Carl Barus u. **E. A. Schneider**, *Über die Natur der kolloidalen Substanzen.* Vff. sind bei ihren Verss. von der Ansicht ausgegangen, daſs die kolloidalen Lsgg. Suspensionen äuſserst kleiner Teilchen der Materie in W. seien, u. haben sie bei der Untersuchung des Verhaltens kolloidaler Silberlsgg. bestätigt gefunden. Zunächst wurde das elektrische Leitungsvermögen dieser Lsgg. gemessen; es stellten sich dieser Aufgabe insofern Schwierigkeiten entgegen, als es bisher nicht möglich war, kolloidale Silberlsgg. frei von fremden, elektrolytisch leitenden Beimischungen herzustellen, u. es muſste daher in einer Reihe von Differentialversuchen das Leitungsvermögen von Lsgg. gemessen werden, in welchen das Verhältnis von Silber u. Verunreinigungen variierte. Um zu entscheiden, ob das Silber in metallischem Zustande in der Lsg.

sich befand, wurde letztere durch Zusatz von HCl koaguliert, u. erst, wenn nach stärkerem Zusatze vorwiegend metallisches Silber ausfiel, wurde als sicher angenommen, dafs das Silber wirklich in metallischem Zustande in der Lsg. vorhanden war. Die Herstellung geschah nach der Vorschrift von CAREY LEA durch Reduktion von salpetersaurem Silber mit einem Gemische von Eisenvitriol u. Natriumcitratlsg. Nach der Dialyse ging die anfangs blutrote Farbe gewöhnlich in Dunkelbraunrot über. Die elektrischen Messungen lieferten das Ergebnis, dafs das beobachtete Leitungsvermögen vom Silbergehalte ziemlich unabhängig war, hingegen zunahm mit der Menge der Verunreinigung, so dafs dem Silber eine merkliche Beteiligung an der Leitung nicht zuzusprechen ist. Vff. schliefsen hieraus, dafs die Silberteile mechanisch im W. verteilt schweben müssen, weil anderenfalls, wenn sie als Moleküle darin vorhanden sein wären, metallische Leitung hätte beobachtet werden müssen. [Ref. möchte an der Berechtigung dieses Schlusses zweifeln; es ist kein Fall bekannt, dafs ein in wss. Lsg. befindlicher Stoff metallisch leitet; wie sollte also beim Silber metallische Leitung stattfinden, auch wenn es nicht im Zustande feiner Suspension, sondern molekular gelöst im W. sich befände?] Durch Eintrocknen der Lsg. entstandene Silberspiegel waren ebenfalls nichtleitend.

Es wurden ferner die Erscheinungen der Sedimentation eingehend untersucht u. zu diesem Zwecke die Gesetze des mechanischen Ausfallens theoretisch diskutiert. Die Ausführung der Versuche erfolgte in der Weise, dafs die kolloidale Silberlsg., welche in einem mit einer angeklebten Papierskala versehenen Probierrohre sich befand, mit einem Koagulationsmittel versetzt u. der Verlauf der Sedimentation bei möglichster Ruhe u. Temperaturkonstanz verfolgt wurde. Vff. gelangten auf diesem Wege zu einer annähernden Schätzung der Gröfse der Silberteilchen, welche sie etwa 70 mal so grofs als ein Wassermolekül berechnen. Schliefslich werden noch das optische Verhalten, die optische Polarisation, die thermischen Verhältnisse, Diffusion u. Gefrierpunktserscheinungen kolloidaler Lsgg. diskutiert; aus dem Zusammenhange aller Eigenschaften schliefsen Vff. mit grofser Sicherheit, dafs das kolloidale Silber aus äufserst fein verteilten Partikelchen normalen Silbers bestehe u. dafs demgemäfs kein zwingender Grund zur Annahme eines allotropen Moleküls vorläge. (ZP. **8**. 278—98. 11/8. [Juni.] Washington.) NERNST.

Organische Chemie.

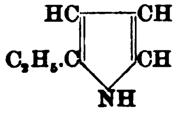
A. Ludwig u. E. A. Kehrer, *Vorläufige Mitteilung über eine Furfurallävulinsäure.* H. ERDMANN hat durch Erhitzen von Benzaldehyd, Lävulinsäure und frisch geschmolzenem Na-Acetat eine Benzallävulinsäure, welcher die Formel C_6H_5CH: $C(COCH_3)(CH_2COOH)$ zukommt (vgl. **86**. 823), dargest. Nach ERLENMEYER (**90**. I. 392) läfst sich die Vereinigung des Benzaldehyds mit der Lävulinsäure auch durch Natronlauge bewirken. Es schien nun von Interesse, auch das Verhalten des Furfurols gegen die Lävulinsäure zu prüfen. Erhitzt man dasselbe in passenden Verhältnissen mit Lävulinsäure u. Natron, so entsteht die erwartete Furfurallävulinsäure, $C_{10}H_{10}O_4$, neben einer zweiten, nicht deutlich krystallinischen Substanz. Die Furfurallävulinsäure schm. bei 113°. Der F., der nach dem Erkalten wieder erstarrten Substanz scheint ca. 8—9° niedriger zu liegen, bei derselben Temperatur wie der des erwähnten pulverigen Körpers, über dessen Natur sich noch nichts aussagen läfst. Sie verhält sich gegen Lösungsmittel ähnlich der Furfurallävulinsäure u. hat auch fast dieselbe Zus., so dafs es sich vielleicht um eine isomere Säure handelt. Vff. behalten sich das Studium der Furfurallävulinsäure vor. (B. **24**. 2776—78. 21/9. Stuttgart. Lab. d. techn. Hochsch.) SACHSSE.

Carlo Umberto Zanetti, *Konstitution der Äthylpyrrole.* Die Methode, welche

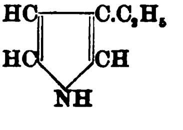
Vf. früher (91. II. 19) zur Bestimmung der Konstitution der Homologen des Pyrrols angegeben hat, wendet derselbe nunmehr auf die Äthylpyrrole an. DENNSTEDT u. ZIMMERMANN haben (B. 19. 2189) durch Einw. von Paraldehyd auf Pyrrol in Ggw. von Chlorzink ein bei 163—165° sd. c-Äthylpyrrol erhalten, u. dasselbe Äthylpyrrol erhielten auch CIAMICIAN u. Vf. (89. 536. 669) durch direkte Einw. von Jodäthyl auf die K-Verb. des Pyrrols. Endlich (90. II. 689) stellte DENNSTEDT mittels Äthylalkohol u. Zinkpulver ein c-Äthylpyrrol dar, welches derselbe für identisch mit dem aus Jodäthyl hielt. Vf. hat nun dieses Äthylpyrrol auf dieselbe Art dargestellt u. daraus ein Oxim in weißen glänzenden Blättchen erhalten, welche bei 134—135° schm., u. ein zweites Oxim, welches bei 84—85° schm. Die Zus. beider Verbb. ist $C_8H_{12}N_2O_2$. Dies zeigt, daß in der zwischen 163—165° sd. Portion des Äthylpyrrols, welche zur Darst. dieser Oxime angewandt wurden, zwei Verbb. enthalten sind. Da die bei 134—135° schm. Verb. sich nur in sehr geringen Mengen bildete, so beschränkte sich Vf. auf die Unters. der bei 84—85° schm. Verb.

Dieses Oxim wurde mit Kalilauge bis zum Aufhören der Ammoniakentwickelung gekocht, dann wurde die Fl. genau mit Schwefelsäure neutralisiert, eingedampft u. der Rückstand mit wasserfreiem Ä. erschöpft. Man erhält nach Verdampfen desselben einen sirupartigen Rückstand, welcher sauer ist, aber nicht fest wird. Mit Eisenchlorid entsteht eine violette Färbung, mit Phenylhydrazin ein nicht krystallisierendes Hydrazon. Das Silbersalz dieser Säure, welches man durch Fällung des Ammoniaksalzes mit einer konz. alkoh. Lsg. des Silbernitrats erhält, besaß eine der Formel $CH_3-CH_2.CO-CH_2-CH_2-COOAg$ entsprechende Zusammens. Mit dem Ammoniaksalze der Säure erhält man folgende Rkk.: Neutrales Bleiacetat giebt weißen Nd., l. im Überschusse des Fällungsmittels. Mit $HgCl_2$ bleibt die Fl. anfangs klar, später wird sie trübe u. gelatinös. Mit $CaCl_2$ u. $BaCl_2$ erhält man keine Ndd. FEHLING'sche Lösung wird nicht reduziert. Die Analyse des Silbersalzes entspricht einer Propionylpropionsäure, dieselbe ist aber nicht identisch mit der Propionylpropionsäure von OPPENHEIM (B. 10. 699), deren Konstitution später von HANTZSCH u. WOHLBRÜCK (87. 846) festgestellt wurde. Vf. betrachtet die Säure als *normale Propionylpropionsäure*, $CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_2.COOH$. Dieselbe giebt mit Eisenchlorid wie die Acetessigsäure u. die Lävulinsäure eine violette Färbung, welche die isomere Säure $CH_3.CH_2.CO.CH<^{CH_3}_{COOH}$ nicht erzeugen kann. Das bei 84—85° schm. Dioxim hat also die Konstitution $CH_3.CH_2.C(NOH).CH_2.CH_2C(NOH)H$ u. stammt von einem α-Äthylpyrrol von nebenstehender Formel I ab. Das andere bei 134—135° schm. Dioxim ist wahrscheinlich das Oxim des Äthylbernsteinsäurealdehyds, $HC(NOH)CH_2.CH(C_2H_5).C(NOH)H$, unter der wahrscheinlichen Annahme, daß es von dem β-Äthylpyrrol mit der ebenfalls nebenstehenden Formel II abstammt.

I



II



Nachdem sich herausgestellt hatte, daß durch Kondensation des Pyrrols mit Äthylalkohol mittels Zinkpulver bei höherer Temperatur sich zwei Äthylpyrrole bilden, war es wichtig, festzustellen, ob dieselben Prodd. auch bei Einw. von Jodäthyl auf die K-Verbindung des Pyrrols entstehen. Es wurde indes hierbei nur das bei 134—135° schm. Oxim, das von dem β-Äthylpyrrol abstammt, erhalten. (Gz. 21. 166—73. 1/8. Bologna. Chem. Lab.) SACHSSE.

F. G. Wiechmann, *Einwirkung von Salzsäure auf Invertzucker, Dextrose und Lävulose.* In seiner früheren Arbeit (91. I. 376. 556) hat Vf. weitere Verss. über die Zerstörung der Lävulose durch HCl angekündigt, deren Ergebnisse nunmehr folgen-

Alle Versuche wurden mit 0,25 g Trockensubstanz ausgeführt u. die Zucker auf den Einfluſs, den die Zeitdauer des Kochens, die Säuremenge u. das Verhältnis zwischen Kochdauer u. Säuremenge auf die Veränderung hat, geprüft. Angewandt wurde bei allen Verss. auf die angegebene Trockensubstanz 60 ccm sechsfach normale Salzsäure, sobald nicht ausdrücklich etwas anderes bemerkt ist. Für *Invertzucker* ergab sich folgendes: Beim Arbeiten mit der vorgeschriebenen Menge 6-fach normaler HCl ist eine Kochdauer von 4 Stdn. für die Zerstörung der vorhandenen Lävulose notwendig. Über diese Zeit fortgesetztes Kochen bewirkt teilweise Zersetzung der Dextrose. Bei gleicher Kochdauer ist die Wirk. der Säure direkt der Menge derselben proportional. Ungenügende Menge läſst einen Teil Lävulose unzerstört, überschüssige Säure zerstört Dextrose neben Lävulose. Kochdauer und Säuremengen können sich gegenseitig ersetzen, d. h. man erhält praktisch denselben Erfolg durch 3 Stunden Kochen mit 120 ccm, wie durch 6 Stdn. Kochen mit 60 ccm Säure. *Dextrose* wird in Lsg. von 6-fach normaler HCl angegriffen. Bei gleicher Menge der angewandten Säure steht die Menge der zerstörten Dextrose im Verhältnis zu der Kochdauer. Die Menge der zerstörten Dextrose ist nicht dieselbe für gleiche Zeiten, sondern nimmt rasch mit der Verlängerung der Kochdauer zu. Es beträgt nämlich der Unterschied an reduziertem Cu zwischen 1 u. 2 Stdn. Kochdauer 0,0054, zwischen 2 u. 3 Stdn. 0,0120, zwischen 3 u. 4 Stdn. 0,0179, zwischen 4 u. 6 Stdn. 0,1069. Bei gleicher Kochdauer ist die Wirkung der Säure proportional der Menge derselben, je mehr Säure, desto mehr Dextrose wird zerstört. Kochdauer und Säuremenge können sich gegenseitig vertreten. Für *Lävulose* allein ergab sich: Bei gleicher Säuremenge hängt die Menge der zerstörten Lävulose von der Kochdauer ab. Bei gleicher Kochdauer steht die Menge der zerstörten Lävulose im Verhältnis zur Säuremenge. Kochdauer u. Säuremenge können sich vertreten.

Weitere Verss. wurden mit Gemengen von 94% Invertzucker und 6% Dextrose oder 6% Lävulose angestellt. Dieselben bestätigen die Ergebnisse der Einzelbestimmungen. Wie zu erwarten, zeigte sich, daſs die zur Zers. aller Lävulose erforderliche Kochdauer von der Menge der vorhandenen Lävulose abhängt. So waren bei 94% Invertzucker u. 6% Dextrose 3 Stdn. u. bei 94% Invertzucker u. 6% Lävulose 4 Stdn. erforderlich, um annähernd die theoretische Wirkung zu erreichen. Bei steigendem Verhältnis von Dextrose zu Invertzucker wird neben Lävulose auch Dextrose zerstört, bei steigendem Verhältnis von Lävulose zu Invertzucker wird erstere nicht vollständig zerstört. Es ist sonach erwiesen, daſs die Bestimmungsmethode unanwendbar ist, um die bezüglichen Mengen Invertzucker, Dextrose und Lävulose zu bestimmen, wenn dieselben gemeinsam vorhanden sind. (ZRüb. 1891. 727—34.) SACHSSE.

A. von Planta u. **E. Schulze**, *Stachyose.* Bei Fortsetzung ihrer Unterss. über die Stachyose (**90**. II. 137) fanden Vff., daſs bei der Inversion neben der schon nachgewiesenen Galaktose noch Traubenzucker u. Fruchtzucker entstehen. Ersterer wurde nachgewiesen durch die Bildung von Zuckersäure u. eines bei 203° schm. Osazons, die Lävulose wurde nachgewiesen durch die Linksdrehung, durch die Bildung eines bei 205° schm. Osazons u. durch die Entstehung einer tiefroten Fl. beim Erhitzen mit Resorcin und konz. Salzsäure, eine Rk., die nach SELIWANOFF (**87**. 308) dem Fruchtzucker eigen ist. Mannose war nicht vorhanden, auch das Vorhandensein einer Pentaglykose ist nicht anzunehmen, anderenfalls müſste die Stachyose beim Erhitzen mit Phloroglucin u. Salzsäure eine kirschrote Färbung geben. Die Stachyose liefert also ebenso, wie die Raffinose bei der Inversion ein Gemenge von Traubenzucker, Fruchtzucker u. Galaktose. Während aber diese drei Zuckerarten aus der Raffinose sich zu gleichen Gewichten bilden, muſs die Hälfte des bei der Inversion der Stachyose entstehenden Glykosegemenges aus Galaktose bestehen. Die Stachyose

gehört demnach ebenfalls zu der Gruppe der Triosen. (B. **24**. 2705—9. 21/9. Zürich. Agrikulturchem. Lab. d. Polytechn.) SACHSSE.

Fr. Herles, *Gleichzeitige Bestimmung der Saccharose und Raffinose.* Vf. hat früher die allgemeinen Formeln für die gleichzeitige Bestimmung der Saccharose u. Raffinose bei einer beliebigen Beobachtungstemperatur abgeleitet. Der Einfluſs der Temperatur auf die Polarisation der invertierten Raffinose wurde neuerdings von HERZFELD bestimmt und eine von der CREYDT'schen etwas abweichenden Zahl gefunden. Dieser Umstand hat den Vf. veranlaſst, diese Formeln nochmals mit den nötigen Änderungen anzuführen. Nach CLERGET ändert sich die Polarisation einer invertierten, ursprünglich $+ 1^{\circ}$ polarisierenden Rohrzuckerlsg. bei der Temperatur t° um $0{,}005\, t$. Dieser Betrag wird bei Temperaturen über 0° zu der 0° entsprechenden Inversionspolarisation zugezählt. Wenn s die Inversionspolarisation einer ursprünlich $+ 1^{\circ}$ bei 0° polarisierenden Saccharoselsg. bedeutet, so ist die Polarisation derselben Lsg. bei $t^{\circ} = (s + 0{,}005\, t)$. Nach HERZFELD ändert sich die Polarisation der invertierten, ursprünglich $+ 1^{\circ}$ polarisierenden Raffinose bei t° um 0,0018, wofür man ohne merklichen Fehler 0,002 setzen kann. Wenn r die Polarisation der invertierten Raffinose für 1° direkte Polarisation und bei 0° bedeutet, so ist dieselbe bei $t^{\circ} = (r + 0{,}002\, t)$. Es sei ferner R = Raffinose, S = Saccharose, P = direkte Polarisation u. I = Inversionspolarisation. Da das spez. Drehungsvermögen der wasserfreien Raffinose 1,85 mal gröſser ist als das spez. Drehungsvermögen der Saccharose, so gilt die Gleichung $P = S + 1{,}85\, R$. Nach der Inversion geht P in I über, u. man erhält nach Einsetzen der bezüglichen Werte in die vorausgehende Gleichung:

$$I = (s + 0{,}005\, t)\, S + 1{,}85\, R\, (r + 0{,}002\, t).$$

Aus diesen Gleichungen folgt dann:

$$S = \frac{(r + 0{,}002\, t)\, P - I}{(r - s) - 0{,}003\, t} \quad \text{und} \quad R = \frac{P - S}{1{,}85}.$$

Diese Gleichungen haben allgemeine Geltung u. sind unabhängig von der Gröſse der Inversionskonstanten. Es ist daher die Möglichkeit geboten, nur solche Werte einzusetzen, welche man für eine bestimmte Untersuchungsmethode als die richtigsten ansieht, und welche daher den Inversionskonstanten entsprechen, welche unter womöglich den gleichen Bedingungen, als bei der Ausführung der Inversion der unters. zuckerhaltigen Substanz herrschen, ermittelt worden sind. (BöZ. **15**. 528—30. 1/9.) SACHSSE.

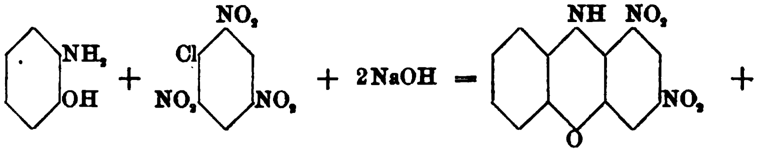
Christian Göttig, *Bildung von Chlorhydrinester der m-Oxybenzoësäure.* Vf. hat nach einer schon früher (**91**. I. 614) von ihm angegebenen Methode Ester der m-Oxybenzoësäure dargestellt. Bei Behandlung einer Lösung der m-Oxybenzoësäure in Glycerin mit Salzsäuregas entstand bei beträchtlich unterhalb 100° liegender Temperatur der krystallis. *m-Oxybenzoësäure-β-dichlorhydrinester*, $C_6H_4.OH.CO.OC_3H_5Cl_2$ u. daneben in geringerer Menge eine fettartige, später fest werdende Substanz, welche einen isomeren Dichlorhydrinester zu enthalten scheint. Bei Temperaturen über 100° entstand dagegen hauptsächlich der fettartige Körper, während der krystallisierte β-Dichlorhydrinester in geringerer Menge sich bildete. Bei Erwärmung des krystallisierten Körpers mit Kalilauge entstand Epichlorhydrin u. m-Oxybenzoësäure. Wäre die Substanz der m-Chlorbenzoësäureester eines Monochlorhydrinesters, $C_6H_4.Cl.CO.OC_3H_5OHCl$, so hätte beim Verseifen nicht m-Oxybenzoësäure, und ferner nur Monochlorhydrin, aber nicht Epichlorhydrin entstehen können, welches sich nur aus Dichlorhydrinen bei Gegenwart von Alkalien bildet. Der m-Oxybenzoësäure-β-dichlorhydrinester bildet, aus Wasser krystallisiert, lange dünne Nadeln, aus Bzl. sternförmige Aggregate, aus A. meist plättchenförmige Gebilde, welche bei etwa 90° schm. (B. **24**. 2741—43. 21/9. Berlin.) SACHSSE.

G. S. Turpin, *Die Einwirkung von Pikrylchlorid auf Amine in Gegenwart von*

Alkali. Fügt man eine Lsg. von 2 Mol. Kalilauge in verd. A. zur h. alkoh. Lsg. von je 1 Mol. des Chlorhydrats eines primären oder sekundären Amins und von Pikrylchlorid, so erfolgt eine nach der Natur der Amine verschiedene Rk.; meist werden dabei mit Leichtigkeit gut krystallisierte Derivate der Amine in theoretischer Ausbeute erhalten. Aus NH_3 entsteht *Pikramid*, aus Anilin *Trinitrodiphenylamin*, $C_6H_2(NO_2)_3NH.C_6H_5$, F. 177,5°, aus Septdecylamin das bei 86° schm. *Pikroseptdecylamin*, $C_6H_2(NO_2)_3.NH.C_{17}H_{35}$, ein Körper von schwach sauren Eigenschaften, aus α-Naphtylamin das bei 197° schm. *Pikro-α-naphtylamin*, $C_6H_2(NO_2)_3.NH.C_{10}H_7$, aus Piperidin *Pikropiperidin*, $C_6H_2(NO_2)_3NC_5H_{10}$, F. 106°. Methylanilin bildet unter den angegebenen Bedingungen kein krystallisiertes Derivat, sondern es entsteht nur Natriumpikrat; dasselbe ist auch in Ggw. von Natriumacetat das Hauptprod. der Rk., daneben entsteht aber auch *Pikromethylanilin*, $C_6H_2(NO_2)_3.NCH_3.C_6H_5$, F. 108°. Ähnlich verhält sich Diphenylamin; das in kleiner Ausbeute entstandene *Pikrodiphenylamin*, $C_6H_2(NO_2)_3N(C_6H_5)_2$, schm. bei 62°. Sulfanilsäure reagiert mit Pikrylchlorid in alk.-alkoh. Lsg. unter Bildung des in orangegelben Tafeln krystallisierenden *p-pikramidosulfonsauren Natrium*, $C_6H_2(NO_2)_3.NH.C_6H_4.SO_3Na + 2^1/_2 H_2O$.

p-Amidophenol reagiert mit Pikrylchlorid in normaler Weise, indem purpurbraune Nadeln des mit 1 Mol. A. krystallisierenden *p-Pikramidophenols*, $C_6H_2(NO_2)_3.NH.C_6H_4.OH + C_2H_6O$, F. 174°, entstehen; dasselbe besitzt deutlich ausgesprochene saure Eigenschaften. Die angegebene Formel wurde kryoskopisch bestätigt; mit Essigsäureanhydrid entsteht das bei 165° schm. Acetylderivat, mit Benzoylchlorid das bei 191° schm. Benzoylderivat, mit Natriummethylat u. Jodmethyl das Methylderivat, $C_6H_2(NO_2)_3.NH.C_6H_4.OCH_3$, F. 165°.

Das *o-Pikramidophenol* konnte bei der nämlichen Reaktion nicht erhalten werden (s. u.); es entsteht aber, wenn man o-Amidophenol in Bzl. gelöst mit Pikrylchlorid kocht. Es bildet Nadeln, die bei 175° schm. u. sich bei 177° zers. u. hat die auch kryoskopisch bestätigte Formel $C_6H_2(NO_2)_3.NH.C_6H_4.OH$. Die gröfsere Zersetzlichkeit des o-Pikramidophenols im Vergleiche mit der p-Verb. äufsert sich auch durch das Verhalten gegenüber Essigsäureanhydrid, mit dem es nur unter Zers. gekocht werden kann; das Acetylderivat entsteht aber, wenn man mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur einen Überschufs von Essigsäureanhydrid auf o-Pikramidophenol einwirken läfst und sodann einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt; es hat F. 161°, das Benzoylderivat F. 191°. Erwärmt man die Lsg. des o-Pikramidophenols in Alkalien, so nimmt dieselbe eine blaue Färbung an, u. es scheiden sich dunkelbraune Nadeln beim Abkühlen aus; derselbe Körper entsteht auch direkt durch die Einw. von Alkali auf die alkoh. Lsg. von o-Amidophenol u. Pikrylchlorid. Es wird dabei eine NO_2-Gruppe abgespalten unter Bildung von Kaliumnitrit, u. der nach der Gleichung:



NaCl + $NaNO_2$ + $2H_2O$

entstandene Körper ist *Dinitrophenazoxim*. Dasselbe krystallisiert aus Bzl. oder Eg. in glänzenden, purpurbraunen Nadeln vom F. 213°, sein Molekulargewicht wurde kryoskopisch ermittelt. Der Körper ist unl. in Wasser oder verd. Säuren; in fixen Alkalien l. er sich beim Erwärmen mit blauer Farbe auf, scheidet sich aber beim Erkalten wieder unverändert aus; in wss. NH_3 ist er unl., in alkoh. NH_3 mit blauer Farbe l. Die Darst. eines Acetylderivates gelang nicht, ein Reduktionsprod. u. ein

Nitrosoderivat scheint der Körper zu geben, doch sind dieselben noch nicht näher unters. (JCh. **59**. 714—25. Cardiff. Univ. College.) BODLÄNDER.

W. Lossen, *Zur Kenntnis der Amidine.* Um die Beziehungen der Amidine zu den Amidoximen näher kennen zu lernen, wurde das Verhalten der ersteren gegen HNO_2 unters., in der Absicht, festzustellen, welche Amidine damit beständige Salze, welche Dioxytetrazotsäuren bilden u. welche Unterschiede u. Gleichheiten sich zwischen Amidinen u. Amidoximen ergeben. Die Versuche wurden gemeinsam mit MIERAU, KOBBERT, NEUBERT, CLEMENS, LOSSEN u. a. ausgeführt. Die krystallographischen Bestimmungen rühren von HECHT her.

Vom *Benzenylamidin* wurden das salzsaure, die mit 1 Mol. W. krystallisierenden schwefelsauren und ameisensauren Salze, sowie das wasserfreie Acetat dargestellt; dasselbe krystallisiert monoklin (a : b : c = 1,099 : 1 : x; β = 120° 13′). Mit Natriumnitrit reagiert das Chlorhydrat in saurer Lösung unter Bildung der Benzenyldioxytetrazotsäure, in neutraler entsteht das Nitrit $C_7H_8N_2.HNO_2 + H_2O$, welches monoklin krystallisiert (a : b : c = 3,467 : 1 : 3,425; β = 94° 32′), in A. u. W. ll. ist u. auch beim Eindampfen der wss. Lsg. sich nicht zers.

Dem *Monophenylbenzenylamidin* ist von BERNTHSEN die Formel $C_6H_5.C{<}^{NH}_{NH.C_6H_5}$ beigelegt worden; doch zieht der Vf. die zweite Formel $C_6H_5{<}^{N.C_6H_5}_{NH_2}$ vor, für welche die Entstehung der Base aus NH_3 u. Benzanilidimidchlorid:

$$\begin{array}{c}N.C_6H_5\\ \Vert\\ C_6H_5.C\\ |\\ Cl\end{array} + 2NH_3 = \begin{array}{c}N.C_6H_5\\ \Vert\\ C_6H_5.C\\ |\\ NH_2\end{array} + NH_3.HCl$$

u. aus Anilin u. salzsaurem Benzimidoäther spricht.

Im letzteren Falle entsteht zunächst *Monophenylbenzimidoäther*:

$$\begin{array}{c}NH\\ \Vert\\ C_6H_5.C.HCl\\ |\\ O.C_2H_5\end{array} + NH_2.C_6H_5 = \begin{array}{c}N.C_6H_5\\ \Vert\\ C_6H_5.C\\ |\\ O.C_2H_5\end{array} + NH_4Cl,$$

welches sich wahrscheinlich nach der Gleichung umlagert:

$$\begin{array}{c}N.C_6H_5\\ \Vert\\ C_6H_5.C\\ |\\ O.C_2H_5\end{array} + NH_4Cl = \begin{array}{c}N.C_6H_5\\ \Vert\\ C_6H_5.C.HCl\\ |\\ NH_2\end{array} + C_2H_6O.$$

Das *Monophenylbenzenylamin*, F. 112°, bildet ein wasserfreies Chlorhydrat und ein Chlorplatinat; mit salpetriger Säure giebt es kein Nitrit, sondern unter den verschiedensten Bedingungen nur Benzanilid u. auch in saurer Lsg. keine Dioxytetrazotsäure. Der *Monophenylbenzimidoäther* (s. o.) ist eine ölige Fl. u. wird durch HCl in Chloräthyl u. Benzanilid durch Phosphorpentachlorid in Chloräthyl u. Benzanilidimidchlorid verwandelt. Ganz analog verhalten sich die entsprechenden m-Nitroverbb. Durch Einw. von HCl auf ein Gemisch von 1 Mol. m-Nitrobenzonitril u. 1 Mol. A. wurde *salzsaurer m-Nitrobenzimidoäther*, $NO_2.C_6H_4.C{<}^{NH}_{O.C_2H_5}.HCl$, erhalten, welcher beim Eintragen in überschüssiges konz., absolut alkoh. NH_3 in salzsaures *m-Nitrobenzenylamidin*, $NO_2.C_6H_4.CN_2H_3.HCl$, übergeht; dasselbe reagiert mit freier HNO_2 unter Bildung von *m-Nitrobenzenyldioxytetrazotsäure* mit Natriumnitrit unter Bildung von *m-Nitrobenzenylamidinnitrit.* Das Chlorhydrat zerfällt beim Erhitzen mit über-

schüssiger Natronlauge in m-Nitrobenzamid u. m-Nitrobenzoësäure, giebt mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von W. *m-Nitrobenzoylbenzamid*, $N(C_7H_4[NO_2]O)(C_7H_5O)H$, F. 133—134°, mit Jodäthyl ein äthyliertes m-Nitrobenzenylamidin u. mit Hydroxylamin *m-Nitrobenzenylamidoxim*, $NO_2.C_6H_4.C{<}^{NOH}_{NH_2}$.

Ähnlich wie der nicht nitrierte Benzimidoäther giebt auch salzsaurer m-Nitrobenzimidoäther mit Anilin *Monophenyl-m-nitrobenzimidoäther*, $NO_2.C_6H_4.C{<}^{N.C_6H_5}_{OH}$, F. 55—56°, und *Monophenyl-m-nitrobenzenylamidin*, $NO_2.C_6H_4.C{<}^{N.C_6H_5}_{NH_2} + H_2O$, F. 72—73°; die letztere Verb. entsteht auch beim Erhitzen von m-Nitrobenzonitril mit salzsaurem Anilin auf 150—200°; sie giebt mit Jodäthyl das *Jodhydrat des Phenyläthyl-m-nitrobenzenylamidins*, $NO_2.C_6H_4.CN_2H(C_6H_5.C_2H_5)HJ$.

Durch Erhitzen einer alkoh. Lösung von salzsaurem Benzimidoäther mit überschüssigem Anilin am Rückflufskühler wurde *symmetrisches Diphenylbenzenylamidin*, $C_6H_5.C{<}^{N.C_6H_5}_{NH.C_6H_5}$, F. 144°, erhalten; dasselbe verbindet sich weder mit salpetriger Säure, noch wird es durch dieselbe verändert. Das *unsymmetrische Diphenylbenzenylamidin*, $C_6H_5.C{<}^{NH}_{N(C_6H_5)_2}$, giebt bei der Umsetzung mit Amylnitrit u. mit Kaliumnitrit nur *Diphenylbenzamid*, $N(C_7H_5O)(C_6H_5)_2$.

Beständiger als das Monophenylderivat ist das aus Äthylamin und salzsaurem Benzimidoäther dargest. *Monoäthylbenzenylamidin*, $C_6H_5.CN_2H_2(C_2H_5)$, gegen salpetrige Säure, mit dem es auch aus saurer Lsg. ein bei 122° schm., in W. all. Nitrit giebt, aber nie eine Dioxytetrazotsäure. Mit Chlorbenzoyl giebt das Amidin eine bei 88° schm. Benzoylverb., mit Jodäthyl ein Gemisch von Diäthyl- und Triäthylbenzenylamidin, die ebenfalls beständige Nitrite bilden.

Es wurden noch die Nitrite einiger anderer Amidine dargestellt. Das des *Phenäthenylamidins*, $C_6H_5.CH_2.CN_2H_3.NO_2H$, ist monoklin; in saurer Lsg. entsteht Phenäthenyldioxytetrazotsäure. Das *salpetrigsaure Acetamidin*, $CH_3.CN_2H_3.HNO_2$ hat F. 148°, das *salpetrigsaure Propionamidin*, $C_2H_5.CN_2H_3.HNO_2$, hat F. 116°, das *salpetrigsaure p-Tolenylamidin*, $CH_3.C_6H_4.CN_2H_3.HNO_2$, hat F. 133° (in saurer Lsg. entsteht p-Tolenyldioxytetrazotsäure), das *salpetrigsaure Isophtalamidin* hat die Formel $C_6H_4{<}^{CN_2H_3}_{CN_2H_3}.2\,HNO_2$, das *salpetrigsaure Succinimidin* die Formel $C_2H_4{<}^{C \lessdot NH}_{C \lessdot NH}{>}NH.HNO_2 + {}^1/_2H_2O$, das *salpetrigsaure Guanidin* schmilzt bei 76 bis 78,5°.

Aus den mitgeteilten Versuchen ergiebt sich, dafs entsprechend der vom Vf. gegebenen Erklärung der Bildung von Dioxytetrazotsäuren dieselben ausschliefslich aus nicht substituierten Amidinen, die das unveränderte Radikal $-C{<}^{NH}_{NH_2}$ enthalten, entstehen. Dafs Körper, die die Amidogruppe enthalten, mit HNO_2 nicht nur unter Austausch von NH_2 gegen OH unter intermediärer Bildung von Diazoverbb. reagieren, sondern auch beständige Nitrite geben, wird durch die obigen Untersuchungen bestätigt; stark basische Amidine, die nicht substituierten und die durch Alkyl substituierten, verbinden sich unverändert mit HNO_2, Ersatz von H durch C_6H_5 vermindert die Basizität u. damit die Beständigkeit der salpetrigsauren Salze. Amidine und Amidoxime stimmen in vielen Beziehungen überein, zeigen aber auch charakteristische Unterschiede, weil dem gleichen Typus der verschiedene Einflufs der substituierenden Gruppen, z. B. OC_2H_5 u. C_6H_5 gegenüber steht; ähnlich ist das Verhältnis von Imidoäthern zu Alkylhydroxamsäuren. Die Benzhydroxamsäure hält der

Vf. auch gegenüber der Auffassung von MINUNNI nach wie vor für eine Benzenylverb. (A. 265. 129—78. Königsberg i. Pr.) BODLÄNDER.

O. Hinsberg, *Über einige Benzolsulfamide und gemischte sekundäre Amine.* Aminbasen lassen sich durch Schütteln mit Benzolsulfochlorid in alkalischer Lsg. in Amide der Benzolsulfosäure überführen; diese sind gegen überschüssiges Kali auch bei längerem Kochen sehr beständig u. setzen sich leicht mit Halogenalkylen in Benzolsulfamide sekundärer Basen um:

$$C_6H_5SO_2NRK + R_1Cl = C_6H_5SO_2NRR_1 + KCl.$$

Diese Benzolsulfamide lassen sich leicht durch Erhitzen mit konz. HCl auf 150° in Benzolsulfosäure u. die Chlorhydrate gemischter sekundärer Basen spalten, die auf diese Weise bequem zu erhalten sind.

Wenn man Benzolsulfonmethylamid mit überschüssiger Kalilauge u. Jodäthyl erwärmt, so entsteht *Benzolsulfonmethyläthylamid*, $C_6H_5SO_2N.CH_3.C_2H_5$, ein dickflüssiges Öl, welches bei 50 mm Druck fast unzers. destilliert. Das daraus abgespaltene *Äthylmethylamin*, $NHCH_3.C_2H_5$, hat K. 33—34°, sein Chlorid F. 126—130°. Aus Benzolsulfochlorid u. Piperidin wird *Benzolsulfonpiperidin*, $C_6H_5SO_2N.C_5H_{10}$, F. 93—94°, erhalten. *Benzolsulfonbenzylamid*, $C_6H_5SO_2NH.CH_2.C_6H_5$, F. 88°, aus Benzolsulfochlorid u. Benzylamin geht mit Jodmethyl in *Benzolsulfonmethylbenzylamid*, $C_6H_5SO_2N.CH_3.CH_2.C_6H_5$, F. 94°, über, welches beim Erhitzen mit HCl in Benzolsulfosäure u. *Methylbenzylamin*, $C_6H_5.CH_2NHCH_3$, K. 184°, gespalten wird. *Benzolsulfon-o-toluidid*, $C_6H_5.SO_2.NH.C_6H_4.CH_3$, hat F. 125—126°.

Während Benzolsulfonbenzylamid u. Benzolsulfon-o-toluidid durch Jod in wss. Sodalsg. nicht angegriffen werden, geht das nach der gewöhnlichen Methode dargestellte *Benzolsulfon-p-phenetidin*, $C_6H_5SO_2NH.C_6H_4OC_2H_5$, F. 142°, dabei in eine um ein Atom Wasserstoff ärmere Verb. über, von der, wie die kryoskopische Unters. ergab, zwei Moleküle zusammentreten, indem das eine den Imidwasserstoff, das andere ein Wasserstoffatom des Benzolkernes abgiebt. Der Körper hat die Zus. $C_{28}H_{28}N_2S_2O_6$, sein Kaliumsalz die Zus. $C_{28}H_{27}N_2S_2O_6K$; er besitzt also nur noch ein Imidwasserstoffatom; da ferner beim Erhitzen mit HCl Chloräthyl abgespalten wird, so sind die Äthylgruppen intakt geblieben u. das zweite abgespaltene Wasserstoffatom muſs ein Benzolwasserstoff sein. Das Oxydationsprod., das *Dibenzolsulfondiphenetidin* hat also wahrscheinlich die Formel $C_6H_4\begin{cases}OCH_5\\ N<\begin{matrix}SO_2C_6H_5\\ C_6H_4OC_2H_5\end{matrix}\\ NHSO_2C_6H_5\end{cases}$; es geht bei Behandlung mit Benzylchlorid in das bei 158° schm. *Monobenzyldibenzolsulfondiphenetidin*, $C_{28}H_{27}N_2S_2O_6.CH_2.C_6H_5$, über. Das Benzolsulfon-p-phenetidin giebt mit Jodmethyl das bei 79° schm. *Benzolsulfonmethylphenetidin*, $C_6H_5SO_2.N(CH_3).C_6H_4OC_2H_5$.

Analog wie Benzolsulfonphenetidin wird *Dibenzolsulfon-p-phenylendiamin*, $C_6H_4<\begin{matrix}NH.SO_2.C_6H_5\\ NH.SO_2.C_6H_5\end{matrix}$, F. 247°, durch alk. Jodlsg. oxydiert. Durch Jodäthyl wird es in *Dibenzolsulfondiäthyl-p-phenylendiamin*, $C_6H_4<\begin{matrix}NC_2H_5.SO_2.C_6H_5\\ NC_2H_5.SO_2.C_6H_5\end{matrix}$, F. 197°, übergeführt; das aus diesem abgespaltene *symmetrische Diäthylphenylendiamin* giebt mit Essigsäureanhydrid das bei 186—187° schmelzende *Diacetyldiäthyl-p-phenylendiamin*, $C_6H_4<\begin{matrix}NC_2H_5.CO.CH_3\\ NC_2H_5.CO.CH_3\end{matrix}$.

Aus o-Toluylendiamin entsteht *Dibenzolsulfon-o-toluylendiamin*, $C_7H_6(NHSO_2.C_6H_5)_2$, F. 178—179°, das mit Jodäthyl *Dibenzolsulfondiäthyltoluylendiamin*, $C_7H_6(NC_2H_5SO_2.C_6H_5)_2$, F. 117°, bildet, welches mit $^1/_2$ Mol. A. krystallisiert. Bei der Verseifung mit konz. HCl giebt es *Diäthyltoluylendiamin*, $C_7H_6(NHC_2H_5)_2$, ein bei

265° sd. Öl, das sich an der Luft rasch dunkel färbt. (A. 265. 178—92. Freiburg i. Br. Lab. von BAUMANN.) BODLÄNDER.

Hugo Erdmann, *Die Einwirkung von Chlor auf Acet-p-toluid und die Darstellung von m-Chlor-p-toluidin.* WROBLEWSKY hat zuerst diese Verb. aus p-Toluidin durch Acetylieren, Chlorieren u. Wiederabspalten des Acetyls erhalten. Die Chlorierung des acetylierten Toluidins ist indessen, wie auch die Verss. von LELLMANN u. KLOTZ (A. 231. 308) zu zeigen scheinen, kaum in einigermaßen glatter Weise durchzuführen. Trotzdem ist diese Chlorierung eine sehr einfache Operation, wenn man sie in konz. warmer Eisessiglsg. durchführt. Vf. l. das p-Acettoluid in Portionen zu je 100 g in 100 ccm Eisessig. Die drei Portionen werden noch heiß in miteinander durch Glasröhren luftdicht verbundenen Kolben gleichzeitig aus einem ca. 160 g (etwas mehr als die berechnete Menge) Chlor liefernden Apparate chloriert. Der starke Chlorstrom wird anfangs schon im ersten Kolben vollständig absorbiert. Das erhaltene m-Chlor-p-acettoluid schm. nach Umkrystallisieren bei 111—112° und wird durch Zers. mit Salzsäure in m-Chlor-p-toluidin verwandelt. (B. 24. 2766—69. 21/9. Halle a. S.) SACHSSE.

Hugo Erdmann, *Darstellung von 2-4-Dichlortoluol und von 3-4-Dichlortoluol.* Das 2-4-Dichlortoluol ist von LELLMANN u. KLOTZ auf sehr umständlichem Wege dargestellt worden. Seit SANDMEYER seine Methode auch auf Diamine angewandt hat, lag es nahe, das m-Tolylendiamin als Ausgangspunkt für die Darst. von 2-4-Dichlortoluol zu benutzen. Ein ganz quantitativer Verlauf der Rk. war freilich nicht zu erwarten, da m-Tolylendiamin nicht diazotierbar ist, u. man daher zu der weniger empfehlenswerten Modifikation der SANDMEYER'schen Methode greifen muß. Aber etwa die Hälfte der theoretischen Ausbeute an Dichlortoluol läßt sich in der That erhalten. 200 g $CuCl_2$ werden in 1 l HCl (D. 1,175) gelöst u. mit 150 g Kupferdrehspänen bis zur Entfärbung gekocht. Dann l. man 1 kg salzsaures m-Tolylendiamin in 1 l W. unter Zusatz von 1 l HCl, giebt beide Lsgg. zusammen in einen irdenen Topf u. läßt in das h. Gemisch etwa 9 l einer 10%ig. Na-Nitritlsg. im dünnen Strahle unter beständigem Umrühren so lange einlaufen, als das Nitrit noch unter kräftiger N-Entwickelung verbraucht wird. Beim Stehen setzt sich das Dichlortoluol als schweres schwarzes Öl ab, das gereinigt wird.

Durch die früher (s. vorst. Ref.) beschriebene Herstellung des m-Chlor-p-toluidins ist auch das 3-4-Dichlortoluol leicht zugänglich geworden. Das rohe, salzsaure m-Chlor-p-toluidin eignet sich sehr gut zur Diazotierung u. zum Umsatze mit Kupferchlorür. (B. 24. 2769—71. 21/9. Halle a. S.) SACHSSE.

H. Salkowski, *Thioharnstoffe.* Vf. will einige in der Litteratur befindliche irrige Angaben über substituierte Thioharnstoffe berichtigen u. einen Beitrag zur Kenntnis ihrer Bildungsweise liefern. I. *Benzylthioharnstoff.* 1. *Symmetrischer Dibenzylthioharnstoff*, $CS(NH.CH_2.C_6H_5)_2$, F. 148°, nicht 114° (STRAKOSCH, B. 5. 696). Die Verb. wird bekanntlich leicht durch Erhitzen einer alkoh. Lsg. von Benzylamin u. Schwefelkohlenstoff bis zum Aufhören der H_2S-Entwickelung erhalten. Um das lange Kochen zu umgehen, versuchte Vf. die Spaltung des zuerst gebildeten benzylthiocarbaminsauren Benzylamins, $CS<^{NH.CH_2.C_6H_5}_{SNH_3.CH_2.C_6H_5}$, ohne Lösungsmittel zu bewirken. Die Substanz schm. bei ungefähr 119° u. entwickelt dann fortwährend H_2S, wobei sie in Dibenzylthioharnstoff übergeht. Derselbe giebt beim Erhitzen mit Phosphorsäure nur Spuren, beim Erhitzen mit HCl am Rückflußkühler oder unter Druck (bei 150°) keine merklichen Mengen von Benzylsenföl. 2. *Monobenzylthioharnstoff*, $CS(NH_2)(NH.CH_2.C_6H_5)$. Die Beschreibung von PATERNÒ u. SPICA (B. 9. 81) ist nicht richtig. Die Verb. ist in W. fast unl. u. schm. bei 164°. Mit diesen Eigenschaften erhält man die Verb. durch direkte Vereinigung von Benzylsenföl mit NH_3

in alkoh. Lsg., dieselben besitzt er aber auch, wenn durch Umsetzung von Benzylaminrhodanat erhalten. Letztere Umsetzung vollzieht sich beim Kochen der Lsg. nur äufserst langsam, bei höherer Temperatur (110°) entsprechend schneller. Will man diese Methode zur Darst. des Monobenzylthioharnstoffes benutzen, so mufs man die Temperatur möglichst niedrig halten, weil, je höher diese ist, desto mehr s-Dibenzylthioharnstoff als Nebenprod. entsteht. Wählt man als Reaktionstemperatur 150° oder 140°, so ist die Menge des dibenzylierten Harnstoffes bereits so grofs, dafs die Trennung von der Monobenzylverb. schwierig wird. Der Monobenzylthioharnstoff l. sich bei gewöhnlicher Temperatur in ca. 61 Tln. A. (von 95 Volumproz.) u. krystallisiert aus stärkeren Lsgg. in sehr charakteristischen Formen, F. 164°. 3. *Unsymmetrischer Dibenzylthioharnstoff*, $CS<^{NH_2}_{N(CH_2.C_6H_5)_2}$. Nach PATERNÒ u. SPICA erhält man diese Verb. durch Eindampfen von salzsaurem Dibenzylamin u. Rhodankalium. Nach Vf. ist dies ebenfalls nicht ganz richtig, da sich die Umsetzung zu Dibenzylrhodanat u. Chlorkalium nur unvollkommen vollzieht. Bequemer kann man dieses Rhodanat durch Auflösen von Dibenzylamin in h., sehr verd. Rhodanwasserstoffsäure erhalten, es bildet in W. wl. glänzende Blätter mit dem F. 164—165°. Erhitzt man dasselbe auf 140°, nachdem es durch einmaliges stärkeres Erwärmen verflüssigt worden ist, so wird es in α-Dibenzylthioharnstoff übergeführt. Derselbe erscheint in kleinen, drusenförmig vereinigten Krystallen, welche bei 141° schm.

II. *Andere Thioharnstoffe.* Während die Beobachtungen an den Rhodanaten des Mono- u. Dibenzylamins unzweifelhaft dafür sprechen, dafs die Rhodanate der Amine auch im fertigen Zustande u. nicht blofs in statu nascendi in Thioharnstoffe umgewandelt werden können, hat CLERMONT behauptet, dafs rhodanwasserstoffsaures Anilin auf keine Weise, selbst nicht durch Erhitzen auf 190° in den isomeren Phenylthioharnstoff übergehe. Letztere Angabe hat Vf. zwar nicht geprüft, dagegen gefunden, dafs das Salz glatt in Phenylthioharnstoff verwandelt wird, wenn man seine Lsg. auf dem Wasserbade eindampft u. dann noch 2—3 Stdn. darauf verweilen läfst. Es steht also unzweifelhaft fest, dafs substituierte Thioharnstoffe sich aus fertigen Rhodanaten gerade so gut bilden, wie der Thioharnstoff selbst.

Vf. macht ferner noch folgende Angaben über die Eigenschaften der methylierten Thioharnstoffe. Monomethylthioharnstoff schm. nicht unterhalb 100°, wie in den Lehrbüchern angegeben, sondern zwischen 119—120°. Den symmetrischen Dimethylthioharnstoff, den HECHT (**90**. I. 584) krystallisiert erhalten hat, hat Vf. ebenfalls sowohl nach dem Verfahren von HECHT, als durch Erhitzen einer alkoh. Lsg. von Methylamin u. Schwefelkohlenstoff dargestellt. Derselbe schm. zwischen 49—50°. (B. **24**. 2724—29. 21/9. Münster i. W. Chem. Inst. d. kgl. Akad.) SACHSSE.

Hugo Erdmann, *Nitrierung von Zimmtsäure und Phenylmethakrylsäure in der Seitenkette.* Durch die Entdeckung eines moschusduftenden Trinitroproduktes aus i-Butyl-m-toluol haben die in der Seitenkette nitrierten Benzolderivate so an Interesse gewonnen, dafs sich Vf. veranlafst sieht, einige schon vor Jahren angestellte Versuche mitzuteilen, welche er wegen des wenig glatten Verlaufes der Rkk. nicht veröffentlicht hat. Als Vf. bei der Einw. von roter, rauchender Salpetersäure auf Phenylisocrotonsäure, $C_6H_5.CH:CH.CH_2.COOH$, Phenylnitroäthylen, $C_6H_5.CH:CH.NO_2$, erhalten hatte, vermutete derselbe, dafs sich auch Zimmtsäure in der Seitenkette werde nitrieren lassen. Es liefs sich erwarten, dafs eine α-Nitrozimmtsäure, $C_6H_5.CH:C(NO_2).COOH$, analog der von FRIEDLÄNDER u. MÄHLY als p-α-Dinitrozimmtsäure, $NO_2.C_6H_4.CH:C(NO_2).COOH$, angesprochenen Verb. schon bei niederer Temperatur CO_2 abspalten werde. Das Prod. mufste dann *Phenylnitroäthylen* sein. Trägt man Zimmtsäure in k., rote, rauchende Salpetersäure ein u. verd. mit W., so fällt eine halbfeste M. aus, welche in der That Phenylnitroäthylen enthält. Die auf

diesem Wege erhaltene Menge von Phenylnitroäthylen (Nitrostyrol) ist indessen sehr gering. Leitet man durch eine ätherische, gut gekühlte Lsg. von Zimmtsäure Salpetrigsäuregas, so findet beim Stehen der grün gefärbten Lsg. schon bei —10° CO_2-Entwickelung statt. Aus der äther. Lsg. läfst sich ebenfalls Nitrostyrol erhalten. Noch leichter läfst sich die Zimmtsäure durch Erhitzen mit Na-Nitritlsg. in Nitrostyrol umwandeln.

Als die Phenylmethakrylsäure, $C_6H_5.CH:C.CH_3.COOH$, in der angegebenen Weise in äther. Lsg. mit salpetriger Säure behandelt wurde, gab das Prod. bei Behandlung mit Wasserdämpfen ein intensiv riechendes Öl, das nach längerem Stehen krystallisierte u. sich als *Phenylnitropropylen* erwies. Auch Phenylangelikasäure lieferte mit salpetriger Säure in gleicher Weise behandelt, ein flüchtiges, aromatisch riechendes Prod. in sehr geringer Menge, das indes nicht rein erhalten wurde.

Dafs die Homologen der Zimmtsäure, bei welcher das α-Wasserstoffatom substituiert ist, sich doch der Zimmtsäure analog verhalten, ist für die Erklärung des Nitrierungsvorganges von Wichtigkeit. Bestände dieser Vorgang in einem einfachen Ersatze von H durch Nitroyl so sollte man aus Phenylmethakrylsäure (I) nicht Phenyl-β-nitropropylen (II) erwarten:

$$\text{I} \quad C_6H_5.CH:C{<}^{CH_3}_{COOH} \qquad \text{II} \quad C_6H_5.CH:C{<}^{CH_3}_{NO_2},$$

sondern ein isomeres Phenyl-α-nitropropylen, $C_6H_5.C(NO_2):CH.CH_3$. Man könnte an einen Additionsvorgang denken, bei welchem die den Halogenen in mancher Hinsicht analoge Untersalpetersäure eine Rolle spielte. Wenn sich Untersalpetersäure, $NO_2.NO_2$, an Zimmtsäure addiert u. das Prod. namentlich beim Neutralisieren mit Soda die bekannte Rk. der β-Halogensäuren liefert, so erhält man Phenylnitroäthylen:

$$C_6H_5.CH:CH.COOH + NO_2.NO_2 = C_6H_5.\underset{NO_2}{CH}-\underset{NO_2}{CH}.COOH$$

$$C_6H_5.\underset{NO_2}{CH}-\underset{CO_2Na}{CH}.NO_2 = C_6H_5.CH:CH.NO_2 + NaNO_2 + CO_2.$$

Nach der geometrischen Anschauung sind zwei isomere ω-Nitrostyrole möglich, welche sich durch die Formeln:

$$\begin{matrix} H-C-C_6H_5 \\ \| \\ NO_2-C-H \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} H-C-C_6H_5 \\ \| \\ H-C-NO_2 \end{matrix}$$

ausdrücken lassen. Vf. hält die erste der beiden Formeln für die wahrscheinlichere. (B. **24**. 2771—75. 21/9. Halle a. S.) SACHSSE.

G. G. Henderson, *Über Diphenylisobernsteinsäure und Diphenylpropionsäure.* Erhitzt man Natriummalonsäureäthyläther mit einer Lsg. von Bromdiphenylmethan in Bzl. über 80°, so scheidet sich NaBr aus, und es entsteht nach der Gleichung:

$$CH(C_6H_5)_2Br + CHNa(CO_2C_2H_5)_2 = CH(C_6H_5)_2 . CH . (CO_2C_2H_5)_2 + NaBr.$$

Diphenylisobernsteinsäureäthyläther. Derselbe bildet kleine Säulen oder Nadeln, ist ll. in A., Ä. und Bzl. und hat F. 54°. Bei der Verseifung mit alkohol. Kali entsteht *Diphenylisobernsteinsäure*, $CH(C_6H_5)_2 . CH . (CO_2H)_2$; dieselbe bildet farblose Nadeln, ist sll. in A., ll. in h., fast unl. in k. W., bildet ein hygroskopisches Kalisalz mit 2 Mol. W. und fast unl. Kalk-, Blei- und Silbersalze. Die Säure schm. bei 174° unter Abspaltung von einem Mol. CO_2 und geht dabei in *β-Diphenylpropionsäure*, $CH(C_6H_5)_2CH_2 . CO_2H$, über; farblose in A. ll., in W. wl. Nadeln vom F. 51°, deren mit 4 Mol. W. krystallisierendes Natriumsalz ebenso wie das Mangano- und das Bariumsalz in W. ll. ist, während das Natrium-, Kupfer-, Blei-, Nickel- und das

Silbersalz in k. W. fast oder ganz unl. sind; der Äthyläther hat F. 63°. Die Säure geht bei Erhitzung mit Kalk in *Diphenyläthan*, $CH(C_6H_5)_2 . CH_3$, über. (JCh. **59**. 731—36; Glasgow, Univ.-Lab.) BODLÄNDER.

J. E. Marsh und **J. A. Gardner**, *Untersuchungen über die Terpene II. Über Terpentin.* Destilliertes englisches Terpentin (Australen), dessen Drehung + 19° 40′ betrug, wurde einige Zeit stehen gelassen, wobei seine Drehung auf + 21° stieg; als dasselbe darauf destilliert wurde, zeigten die von 160—165° übergehenden Fraktionen eine mehrere Monate unverändert bleibende Drehung von + 28°, die bei 165—167° übergehende Fraktion von + 25° und die von K. 167—176° von + 21°. Die Zunahme der Drehung beim Stehen trat nur bei der vereinten Wirkung von Licht und feuchter Luft ein. Die Beobachtung, daſs die Drehung sinkt, wenn K. steigt, wurde auch bei der Fraktionierung von Terebenten (französischem Terpentin) gemacht; die einzelnen Fraktionen hatten zwar verschiedenes Drehungsvermögen, aber die nämliche Zusammensetzung.

Sowohl aus Australen als aus Terebenten entstehen bei der Behandlung mit HCl je ein festes und ein flüssiges Chlorhydrat. Während die Rechtsdrehung des Australens durch HCl nur wenig sinkt, steigt die Linksdrehung des Terebentens beträchtlich; $[\alpha]_D$ des krystallisierten Chlorhydrats von Australen ist + 3 bis + 5°, des von Terebenten ist — 31°. WALLACH hat angenommen, daſs das flüssige Reaktionsprodukt von HCl auf Terpentin ein Gemisch des festen Chlorhydrats mit Dipentendichlorhydrat sei. Wäre diese Annahme richtig, so müſste Terpentin mehr als 1 Mol. HCl aufnehmen, um die Verb. $C_{10}H_{16} . 2HCl$ bilden zu können. Drei Versuche ergaben aber, daſs Australen und Terebenten nur 1 Mol. HCl absorbieren. Auch spricht die Drehung der flüssigen Chlorhydrate gegen die WALLACH'sche Annahme, weil sich aus der Drehung ein Gehalt von 110% an festem Chlorhydrat in dem fl. Prod. ergeben würde, wenn man nicht dem inaktiven, als Lösungsmittel wirkenden Dipentendichlorhydrat einen ganz abnormen Einfluſs auf die Drehung zuschreiben will.

Bei längerer Aufbewahrung wird nicht nur das Drehungsvermögen des Australens verändert, sondern dasselbe büſst auch die Fähigkeit ein, das feste Chlorhydrat zu bilden. Daſs man zuweilen dieses nicht erhält, liegt daran, daſs man kein frisch destilliertes Terpentin verwendet hat, nicht an der Einw. von Feuchtigkeit u. Wärme.

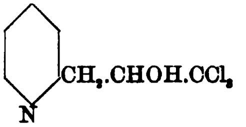
Erhitzt man das feste Terpentinchlorhydrat für sich im geschlossenen Rohre auf 250°, so lagert es sich in das isomere Camphenhydrochlorat um. (JCh. **59**. 725—30; Oxford, Univ.-Lab.) BODLÄNDER.

D. Bizzarri, *Carbazokridine.* Im vorigen Jahre hat Vf. Mitteilungen über die Kondensation des Carbazols mit Benzoësäure mittels Chlorzink gemacht (vgl. **90**. II. 552). Die erhaltene Base, $C_{19}H_{11}N$, wurde als Phenylcarbazokridin aufgefaſst, und in der That giebt das Benzoylcarbazol, mit Zinkchlorid behandelt, unter Verlust von W. dieselbe Base. Vf. hat nunmehr bei Anwendung von Essigsäure das *ms-Methylcarbazokridin*, $\begin{matrix}C_6H_3\\|\\C_6H_3\end{matrix}\!>\!N{:}C.CH_3$, dargestellt. Man erhitzt Carbazol mit Eisessig und Chlorzink 8 Stunden auf 150—155°. Das gereinigte Prod., $C_{14}H_9N$, krystallisiert aus organischen Lösungsmitteln in kleinen Krystallaggregaten, welche in der Nähe von 150° eine starke Volumverminderung zeigen, dann erweichen, u. zwischen 175—178° schm., wobei Zers. und Entwickelung weiſser Dämpfe eintritt, die sich zu weiſsen Blättchen kondensieren. Die Base $C_{14}H_9N$ l. sich in Essigsäure und giebt blaſsrote bis intensiv kirschrote Färbungen, das Färbevermögen ist geringer als beim Phenylderivat. Eine Rk. von gröſserer Empfindlichkeit giebt salzsaurer A. Es entsteht eine intensiv rote Färbung mit schönem blauen Dichroismus, der namentlich auf der Oberfläche der Fl. zu beobachten ist. Bei Behandlung des Methylcarbazokridins mit

Zink in essigsaurer Lsg bis zur Entfärbung der Fl. erhält man die Hydrobase als weißes, krystallinisches Pulver, l. in Essigsäure ohne Färbung, F. 206°. Beim Erwärmen der essigsauren Lsg. mit Dichromat entsteht wieder die kirschrote Färbung der ursprünglichen Base. Auch Säuren, namentlich Salz- und Schwefelsäure, verwandeln rasch in die ursprüngliche Substanz. Das Methylcarbazokridin verbindet sich mit Säuren zu sehr unbeständigen Verbb., welche nur bei Gegenwart überschüssiger Säure bestehen können. Das Chlorhydrat erhält man auf Zusatz von konz. HCl zur alkohol. Lsg. der Base als indigblaue Blättchen, welche sich beim Auswaschen und Trocknen dissociieren, l. in A. mit den oben beschriebenen Farbenerscheinungen. Beim Verdünnen mit absol. A. erfolgt Entfärbung, beim Einleiten von HCl wieder Färbung. Das Sulfat entsteht in analoger Weise wie das Chlorhydrat, blaugrünliche Blättchen, l. in A. mit roter Farbe u. blauem Dichroismus. Dargestellt wurde ferner noch das Nitrat, Chromat u. Pikrat. Das Methylcarbazokridin wurde endlich auch noch durch Einw. von Chlorzink auf Acetylcarbazol dargestellt. (Gz. **21**. 158—63. 1/8. Turin, techn. Inst.) SACHSSE.

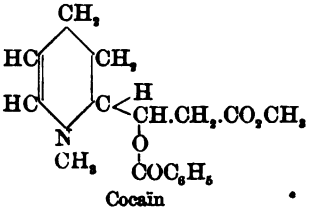
Alfred Einhorn, *Über die Darstellung der α- und β-Pyridylmilchsäure aus α-Picolin.* Cocaïn ist als ein am Stickstoff methylierter Tetrahydropyridyl-β-milchsäuremethylester aufzufassen. Um die Synthese des Cocaïns ausführen zu können, muß erst dessen Muttersubstanz, die Pyridyl-β-milchsäure, untersucht werden und um zu dieser zu gelangen, wurde ein der Überführung von Chinaldin in α-Chinolyl-β-milchsäure analoger Weg eingeschlagen.

Durch Kondensation von α-Pikolin mit Chloral wurde *Pyridyl-ω-trichlor-α-oxypropan*:



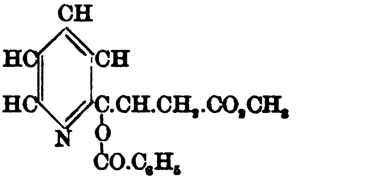
F. 86—87°, erhalten, welches, mit PCl_5 in Chlf.-Lsg. erhitzt, W. abspaltet u. in *Pyridyl-ω-trichlorpropylen*, $C_5H_4N.CH:CH.CCl_3$, F. 97°, übergeht. Dieses wird durch Erwärmung mit Sodalsg. in *Pyridyl-α-milchsäure*, $C_5H_4N.CH_2.CHOH.CO_2H$, F. 124—125°, übergeführt. Die Säure giebt bei Erhitzung im Vakuum auf 130—140° Pyridylakrylsäure, durch Permanganat Pikolinsäure, durch Benzoësäureanhydrid in Ggw. von W. *Benzoylpyridyl-α-milchsäure*, $C_5H_4N.CH_2.CH(OC_7H_5O).CO_2H$, F. 145°, und das Silbersalz der letzteren mit Jodmethyl den bei 41° schm. *Benzoylpyridyl-α-milchsäuremethyläther*, $C_5H_4N.CH_2.CH(OC_7H_5O)CO_2.CH_3$, dessen Platindoppelsalz F. 193° besitzt. Andererseits wurde durch Behandlung des Silbersalzes der Pyridyl-α-milchsäure mit Jodmethyl zunächst der *Pyridyl-α-milchsäuremethylester*, $C_5H_4N.CH_2.CHOH.CO_2CH_3$, F. 34°, dargestellt u. dieser durch Benzoylchlorid in die Benzoylverb. übergeführt.

I



Cocaïn

II



Benzoylpyridyl-β-milchsäuremethylester.

Während Pyridyl-ω-trichlor-α-oxypropan, wie oben angegeben, durch Sodalsg. in Pyridyl-α-milchsäure übergeführt wird, gelingt es bei geeigneter Behandlung mit Ätzkali in alkoh. Lsg. hauptsächlich *Pyridylakrylsäure*, $C_5H_4N.CH:CH.CO_2H$, daraus zu erhalten; dieselbe schm. bei 202—203° unter Zers., giebt mit Säuren und mit Basen

Salze, mit Methylalkohol und HCl das salzsaure Salz des *Pyridylakrylsäuremethyläthers*, $C_5H_4N.CH:CH.CO_2CH_3.HCl$, F. 185—186°, mit Jodmethyl das bei 219—220° schm. Jodmethylat, mit Brom und mit HBr Additionsprodd. Die *Pyridyldibrompropionsäure*, $C_5H_4N.CHBr.CHBr.CO_2H$, hat F. 127°, die *Pyridyl-β-brompropionsäure* $C_5H_4N.CHBr.CH_2.CO_2H$ hat F. 163—164°; dafs dieselbe das Brom in der β-Stellung enthält, geht daraus hervor, dafs die durch Na_2CO_3 in die von der α-Säure vollständig verschiedene, damit isomere Pyridyl-β-milchsäure übergeführt werden kann. Daneben bildet sich bei dieser Rk. auch *Pyridyläthylen*, $C_5H_4N.CH:CH_2$, ein bei 159° bis 160° sdd. wasserhelles Öl, dessen Platindoppelsalz F. 174°, u. dessen Golddoppelsalz F. 144° besitzt.

Die *Pyridyl-β-milchsäure*, $C_5H_4N.CHOH.CH_2.CO_2H$, hat F. 86°, ihr salzsaures Salz F. 147°, das Platindoppelsalz F. 191°. Der *Pyridyl-β-milchsäuremethylester* wurde durch Einleiten von HCl in die methylalkohol. Lsg. der Säure als hellgelbes Öl erhalten, dessen Platindoppelsalz F. 178,5° besitzt. Der analog dargestellte Äthylester wurde mit Benzoylchlorid in die Benzoylverb. übergeführt, die aber schon in der Kälte durch HCl verseift wurde und in *Benzoylpyridyl-β-milchsäure*, F. 135,5°, überging. Eine direkte Darst. von deren Methylester durch HCl u. Methylalkohol gelang nicht, wohl aber wurde durch Umsetzung des Silbersalzes der Säure mit Jodmethyl der *Benzoylpyridyl-β-milchsäuremethylester*, F. 79°, erhalten; dessen Beziehungen zum Cocaïn ergeben sich aus den nebenstehenden Strukturformeln I und II. (A. **265**. 208—38.) BODLÄNDER.

E. Schulze und **A. Likiernik**, *Bildung von Harnstoff bei der Spaltung des Arginins.* SCHULZE hat kürzlich (**91**. I. 1044) gezeigt, dafs das Arginin in den Keimpflanzen auf Kosten von Eiweifssubstanzen entsteht. Da nun DRECHSEL neuerdings zwei Spaltungsstücke des Eiweifses, das Lysatin und Lysin, in Harnstoff umgewandelt hat, so untersuchten die Vff., ob auch das Arginin einer ähnlichen Umwandelung fähig sei. Dabei stellte sich heraus, dafs in der That auch diese Base beim Erhitzen mit Barytwasser Harnstoff liefert. Das erforderliche Arginin wurde aus den Cotyledonen etiolierter Lupinenkeimlinge dargestellt. Aus 6,8 g Arginin wurde 0,9 g Harnstoffnitrat erhalten. (B. **24**. 2701—4. 21/9. Zürich. Agrikulturchem. Lab. d. Polytechn.) SACHSSE.

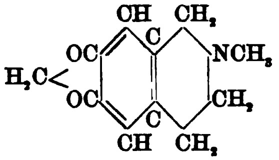
Martin Freund u. **Carl Dormeyer**, *Zur Kenntnis des Hydrastins (XI).* Läfst man auf das Hydrastinmethyljodid, welches durch Digestion des Alkaloids mit Jodmethyl gewonnen wird, in wss. Lsg. verd. Alkali einwirken, so geht die Verb. nach früheren Verss. der Vff. (**90**. I. 646) in eine neue tertiäre Base, das Methylhydrastin über. Diese verbindet sich neuerdings mit Methyljodid, und dieses Prod. spaltet beim Kochen Trimethylamin ab. Das Hydrohydrastinin verhält sich nicht ganz analog, es verbindet sich ebenfalls mit Jodalkylen, aber diese zeigen Alkalien gegenüber eine grofse Beständigkeit, so dafs eine Zers. nicht eintritt. Reaktionsfähig erweist sich dagegen das Chlorid des Additionsprod., indem dasselbe mit konz. Kalilauge eine neue Base absondert, für welche die Zus. $C_{12}H_{15}NO_2$ ermittelt wurde. Die Rk. zwischen Hydrohydrastininmethylchlorid verläuft demnach unter Bildung von Methylhydrohydrastinin nach folgender Gleichung:

$$C_{11}H_{13}NO_2.CH_3Cl + KOH = KCl + H_2O + C_{12}H_{15}NO_2.$$

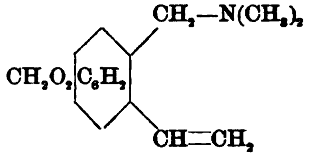
Es erfolgt hierbei ebenfalls Aufspaltung des reduzierten Pyridinringes, doch tritt diese nicht an derselben Stelle, wie bei den Additionsprodd. des Hydrastins ein. Die tertiäre Natur der neuen Base wurde durch die Darst. des Jodmethylates, des Methylhydrohydrastininmethyljodids, $C_{13}H_{18}NO_2J$, erwiesen. Dasselbe ist ein substituiertes Trimethylbenzylammoniumjodid. *Hydrohydrastinin* (I). Man gewinnt diese Verb. am schnellsten durch Reduktion des Hydrastinins mit Na-Amalgam. Setzt man zu der methylalkoh. Lsg. etwas mehr als die berechn. Menge Jodmethyl, so erfolgt nach kurzer

Zeit die Vereinigung beider zu *Hydrohydrastininmethyljodid*, $C_{11}H_{13}NO_2.CH_3J$, dessen Konstitutionsformel sich ergiebt, wenn man für die NCH_3-Gruppe in dem Schema für das Hydrohydrastinin die Gruppe $N(CH_3)_2J$ einführt. Die Verb. ist in k. W. wl., in h. W. ll. und krystallisiert in sternförmig gruppierten Nadeln, welche bei 227—228° schm. Gegen Alkalien ist die Verb., wie oben bemerkt, sehr beständig.

I



II



Versetzt man die durch Digestion einer wss. Lsg. des Jodids mit Chlorsilber erhaltene Fl. mit Platinchlorid, so fällt das Platindoppelsalz, $(C_{11}H_{13}NO_2.CH_3Cl)_2PtCl_4$, als hellgelber Nd. aus. Das durch Einw. von Chlorsilber auf das Jodid erhaltene Chlorid giebt in wss. Lsg. mit Kali behandelt, das *Methylhydrohydrastinin*, $C_{11}H_{12}(CH_3)NO_2$, dessen Konstitution durch die Formel (II) ausgedrückt wird. Die Verb. bildet ein fast farbloses, ziemlich dünnflüssiges, aminartig riechendes Öl von stark basischen Eigenschaften. Das Chlorhydrat ist amorph, das Jodhydrat dagegen durch seine Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Dasselbe schm. bei 220—221°. Das Platinsalz, $(C_{12}H_{15}NO_2.HCl)_2PtCl_4$, ist ein zitronengelber Nd., F. 171°, der F. des isomeren Hydrohydrastininmethylchlorids liegt bei 230°. Das Methylhydrohydrastinin vereinigt sich mit heftiger Rk. mit Jodmethyl u. bildet *Methylhydrohydrastininmethyljodid*, $C_{12}H_{15}NO_2.CH_3J$, dessen Konstitutionsformel sich ergiebt, wenn man im vorausgehenden Schema II $N(CH_3)_2$ durch $N(CH_3)_3J$ ersetzt. Die Substanz krystallisiert u. schm. bei 216—217°. Durch Kochen mit starkem Alkali wird die Substanz nicht geändert, beim Erhitzen im Probierrohre tritt unter Verkohlung Trimethylamingeruch auf. Das dem Jodid entsprechende Chlorid, $C_{12}H_{15}NO_2.CH_3Cl$, erhält man durch Zers. des Jodids mittels Chlorsilber, glänzende Blättchen, welche bei 211° schm., bildet mit Platin- und mit Goldchlorid Doppelsalze. Die freie Ammoniumbase, $C_{12}H_{15}NO_2CH_3OH$, wird durch Zers. des Jodids mit Silberoxyd als stark alkal. Sirup gewonnen.

Monobrommethylhydrohydrastinin, $C_{12}H_{14}NO_2Br$, weiße Krystalle, welche bei 187° schm., entstanden durch Eintritt von Br in die —CH=CH₂-Gruppe des Methylhydrohydrastinins. Wahrscheinlich wird bei Einw. von Br auf diese Base anfangs 1 Mol. Br addiert und dann bei Behandlung das Prod. mit Alkali HBr abgespalten. *Bromhydrin des Methylhydrohydrastininmethyljodids*, $C_{13}H_{19}NO_3BrJ$, weiße Prismen vom F. 177°. (B. **24**. 2730—41. 21/9. Berlin, pharmakol. Inst.) Sachsse.

A. Likiernik, *Lupeol*. Erst nach Veröffentlichung seiner ersten Angaben über Lupeol (**91**. I. 415) ist dem Vf. die Arbeit Vesterberg's (**91**. I. 87) über das α- u. β-Amyrin zu Gesicht gekommen. Das Lupeol kann als Homologes der Amyrine betrachtet werden, denen die Formel $C_{30}H_{50}O$ zukommt, während die Zus. des Lupeols $C_{26}H_{42}O$ ist. Die Verwandtschaft der Amyrine mit dem Lupeol kommt auch dadurch zum Ausdruck, daſs nach Vesterberg's brieflicher Mitteilung die Amyrine in Lsg. von Chlf. auf Zusatz von Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure eine rotviolette Färbung annehmen, was das Lupeol auch zeigt. Auch das Verhalten der Amyrine gegen Brom ist demjenigen des Lupeols analog. Daſs aber das Lupeol nicht mit α- oder β-Amyrin identisch ist, geht, abgesehen von anderen Umständen, aus der groſsen Verschiedenheit des Drehungsvermögens hervor. Während für Lupeol $[\alpha]_D = +27{,}0$ gefunden wurde, ist für das α-Amyrin $[\alpha]_D = +91{,}59$ und für β-Amyrin $+99{,}81$. (B. **24**. 2709. 21/9. Zürich. Agrikulturchem. Lab. d. Polytechn.)

Sachsse.

Gärungschemie und Bakteriologie.

E. Ch. Hansen, *Untersuchungen über die Physiologie und Morphologie der alkoholischen Fermente. VIII. Über die Keimung der Sporen bei den Saccharomyceten.* (ZBr. **14.** 405—10. — C. **91.** II. 28.) Arendt.

H. P. Wijsmann, *Stickstoffgehalt der Hefe.* Wenn man von der geringeren oder gröſseren Gärkraft der Hefe spricht (als deren Maſs die entwickelte CO_2 gilt), so entsteht sogleich die Frage nach den physiologischen Faktoren, welche diese bestimmen. Da die Thätigkeit der Hefe eine Lebensäuſserung ist, also mit dem Protoplasma zusammenhängt, so ist es erklärlich, daſs man geneigt war, die gröſsere oder kleinere Gärkraft der Hefe mit dem gröſseren oder geringeren N-Gehalt derselben in Beziehung zu setzen. Vf. ist indes durch eigene Verss. zu der Überzeugung gelangt, daſs der N-Gehalt einer Hefe gar keinen beständigen Wert besitzt, sondern im Gegenteil während der Gärung groſsen, ziemlich regelmäſsigen Schwankungen unterliegt u. am Ende der Gärung einen je nach Zus. der Nährflüssigkeit verschiedenen Betrag ausmachen kann. Daſs der N-Gehalt am Ende der Gärung solche Regelmäſsigkeiten aufweisen kann, wie dies bei den Hayduck'schen Verss. der Fall war, scheint dem Vf. nur bei einem ganz gleichmäſsigen Verfahren, wie es in der Brauerei geübt wird, möglich. Preſshefe giebt viel gröſsere Unterschiede und Unregelmäſsigkeiten. Vf. hat im Laboratorium der Preſshefe- und Spiritusfabrik zu Delft den N-Gehalt zu verschiedenen Zeitpunkten der Gärung bestimmt. Wenn man Malzwürze unter Umständen, wie man sie für die Spiritusfabrikation für günstig hält, mit Hefe zur Gärung anstellt, so dauert es einige Zeit, etwa 3—4 Stunden, bis die Gärung deutlich in die Erscheinung tritt. Der Grund dieser Erscheinung liegt nicht in einer groſsen Vermehrung der Hefezellen, sondern es finden während dieser Periode Änderungen innerhalb der Hefezellen statt, welche sie zu einer raschen Teilung vorbereiten, u. welche sich in einer raschen Steigerung des N-Gehaltes kundthun. 10 g Hefe wurden in 1 l Malzwürze fein verteilt. Der ursprüngliche N-Gehalt der Hefe war 7,09 % der Trockensubstanz, nach Verlauf einer Stunde 9,90 %, nach zwei Stunden 9,6 %, nach drei Stunden 9,55 %. Bei einem anderen Vers. ursprünglich 7,48 %, nach 25 Minuten 8,34 %, nach 50 Minuten 9,46 %, nach 2 Stunden 15 Minuten 10,8 %. Der N-Gehalt erhöht sich demnach in ganz kurzer Zeit sehr stark. In gleicher Weise geht in den späteren Stadien der Gärung eine Abnahme des N vor sich. So ergab sich bei einem Vers. während der beiden ersten Stunden eine Steigerung des N-Gehaltes bis auf 9,48 %, während der 8 folgenden Stunden dagegen eine Abnahme, anfänglich langsam, später schneller, bis auf 6,40 %.

Wahrscheinlich findet, ehe das Hefewachstum seine gröſste Stärke erreicht, in den Zellen eine Anhäufung N-haltiger Nährstoffe statt, die entweder in Form von Protoplasma oder unverändert aufgespeichert werden. Falls die erste Annahme zutrifft, darf man annehmen, daſs eine gewisse Beziehung zu der Ernährungsfähigkeit des absorbierten N-haltigen Stoffes stattfindet, im zweiten Falle kämen nur dessen osmotische Eigenschaften in Betracht. Vf. hat in dieser Beziehung das Verhalten von Pepton, Asparagin und saurem Ammoniumphosphat untersucht. In einer Lsg. von Pepton stieg der N-Gehalt der Hefe nur unbedeutend, in einer solchen von Asparagin ziemlich beträchtlich. Eigentümlich verhielt sich Hefe gegen Ammoniumphosphat, denn sie erreichte in diesem in kurzer Zeit das Maximum ihres N-Gehaltes, ohne denselben nachher, wie dies beim Malzauszug der Fall war, wieder zu verringern. Jedenfalls wird das Ammoniumphosphat nicht unverändert absorbiert. Die Hefezellen besitzen die Eigenschaft, gewisse Stoffe im Gegensatze zu anderen zu absorbieren, u. zwar insbesondere N-haltige Körper. (WBr. **8.** 1087—90. 11/9.) Sachsse.

Flüssigkeitsschicht bildet, die man abgiefst. Der Nd. wird im Achatmörser gleichmäfsig verrieben und damit in der gewöhnlichen Weise die Färbung bewerkstelligt. (MMW. **38.** 667—68 22/9. Crefeld.) PROSKAUER.

Physiologische Chemie.

A. Freudberg, *Alkaleszenz des menschlichen Blutes.* Aufgabe der Arbeit war, zu entscheiden, wie sich die Alkaleszenz des Blutes bei Säure- und Alkalizufuhr beim Menschen verhält. Durch Salzsäure, 4—8 g HCl offic. pro die, wurde in allen Fällen, mit Ausnahme eines einzigen, die Alkaleszenz des Blutes nicht geändert, die Acidität des Harns hat aber in allen diesen Fällen zugenommen, in einem Falle von Cystitis wurde der stark alkal. Harn endlich sauer durch die Darreichung von HCl. Durch 10—30 g Milchsäure pro die wurde die Alkaleszenz des Blutes um ungefähr $^1/_8$—$^1/_4$ vermindert. Die Unters. des Harns hat ergeben, dafs dabei dessen Acidität auch zugenommen hat, aber nicht bedeutend. Diese Zunahmen entsprach durchaus nicht der zugeführten Säuremenge, so dafs man schliefsen mufs, dafs der gröfste Teil der Milchsäure im Organismus zu CO_2 u. W. verbrannt wird. Die Ansicht von CANTANI, dafs die passendste und wirksamste Säure, um den Harn sauer zu machen, die Milchsäure sei, wird also durch diese Verss. wenigstens nicht bestätigt. Es ist dies natürlich mit Rücksicht auf die Wirkung des Milchgenusses von grofser praktischer Bedeutung. Durch 5—10 g Weinsäure pro die wurde die Alkaleszenz des Blutes im Durchschnitt um $^1/_8$ vermindert. Die Acidität des Harns hat dabei in allen Fällen, mit Ausnahme eines einzigen, zugenommen, aber die Zunahme der Acidität entspricht nicht der zugeführten Säuremenge, so dafs auch der gröfste Teil im Körper verbrannt wurde. Durch 5—15 g Natr. bicarb. täglich ist in drei Fällen eine Vermehrung der Alkaleszenz des Blutes im Durchschnitte ungefähr um $^1/_{14}$ herbeigeführt worden, in zwei anderen Fällen trat dagegen keine Veränderung der Blutalkaleszenz ein. Der Harn wurde dabei in allen Fällen stark alkal. Man sieht also, dafs man auf das Blut viel weniger einwirken kann, als auf den Harn. Während man die Rk. des Harns nach Belieben verändern u. davon eine therapeutische u. prophylaktische Verwertung für Krankheiten der Harnwege ableiten darf, kann man durch diese Substanzen für die sog. sauren Diathesen nicht so viel erreichen. (VAr. **125.** 566—600. Bern, med. Klinik.) SACHSSE.

L. C. Wooldridge, *Die Gerinnung des Blutes.* Dieser Abhandlung liegt ein vom Vf. im Jahre 1888 erstatteter Rechenschaftsbericht über seine wissenschaftliche Thätigkeit zu Grunde, der vom Herausgeber u. Übersetzer lediglich in der Absicht, die Anschauungen WOOLDRIDGE's darzulegen, ohne jede kritische Bemerkung und Hinweis auf Resultate neuerer Arbeiten wiedergegeben worden ist. (Herausgegeben v. M. v. FREY, Leipzig, VEIT u. Co. 1891; CPh. **5.** 335—44. 12/9.) SACHSSE.

F. Weyert, *Übergang des Blutzuckers in verschiedene Körpersäfte.* (DBR. 1891. 187—211. 11/9. Leipzig, physiol. Inst.; C. **91.** II. 477.) SACHSSE.

Johannes Frenzel, *Die Verdauung lebenden Gewebes und die Darmparasiten.* Vf. hat früher den Beweis geliefert, dafs lebendes Gewebe nicht der Einw. des Verdauungssaftes des Magens widersteht, indem er den Schenkel eines lebenden Frosches der Einw. einer künstlichen Verdauungsflüssigkeit aussetzte. Gleichzeitig war darauf hingewiesen worden, dafs trotzdem die lebende Magenwand nicht angegriffen wird. Was den ersten Punkt, die Verdaulichkeit lebenden Gewebes, anlangt, so kann man sie überall beobachten, wo Tiere ihre Beute lebend und ganz verschlingen. Gelangen nun die erbeuteten Tiere noch lebend in den Magen, so sterben sie hier im allgemeinen rasch, und keines von ihnen erreicht unbeschadet den Mitteldarm. Dagegen giebt es bekanntlich eine Anzahl von Tieren, welche im Darmkanal leben können,

ohne verdaut zu werden. Das sind die Darmparasiten, unter denen die Bandwürmer die auffallendste Erscheinung sind. Man hat angenommen, dafs es die meist kräftige Cuticula der Parasiten sei, welche ihren Widerstand bedinge. Indes fehlt diese bei manchen Parasiten, obwohl diese denselben Widerstand leisten. Erinnert man sich aufserdem, dafs die gesamten Magen- und Darmwandungen denselben Enzymen preisgegeben sind u. im allgemeinen ebenfalls eines cuticularen Schutzes entbehren, so wird man der Cuticula, auch wo sie wirklich wohl ausgebildet ist, doch nur eine sekundäre Bedeutung zuerkennen dürfen. Die Resorption der Nahrung erfolgt bei den Darmparasiten durch die ganze Oberfläche, u. man hat sich dieselbe nicht als einen rein physikalischen (endosmotischen) Vorgang vorzustellen, sondern man mufs eine aktive Resorptionsfähigkeit der Zellen annehmen. Hiernach werden nur diejenigen Stoffe aufgenommen, die resorbiert werden sollen, während die anderen zurückbleiben, oder es werden, wenn dies nicht der Fall ist, die mitaufgenommenen Enzyme unschädlich gemacht, entweder durch eine bestimmte Substanz innerhalb der Zellen, oder durch irgend ein Sekret, das man vielleicht als Antienzym, bezw. als Antipepsin oder Antitrypsin bezeichnen kann. Eine solche Auffassung hätte sodann nicht nur für die Darmparasiten Geltung, sondern in gleicher Weise auch für sämtliche Darmepithelien, da diese gewissermafsen als Protozoenkolonie dahinzustellen sind. Dabei bleibt es vorläufig unentschieden, ob die nämlichen Zellen sowohl einer Sekretion der Enzyme, wie auch einer Absorption der Peptone u. s. w., wie auch endlich der Bildung der Antienzyme zu dienen haben. Es läfst sich somit begreifen, dafs die Darmparasiten wohl nach dem Tode, aber nicht während des Lebens verdaut wurden, wenn man die Bildung eines Gegenenzyms voraussetzt. (DBR. 1891. 293—314. 11/9. Cordoba, Argentinien.) SACHSSE.

Eugen Blumenau, *Über den Einflufs des Alkohols auf die Funktionen des gesunden menschlichen Magens.* Vf. prüfte den Einflufs mäfsiger Gaben A. auf die sekretorische, resorbierende und motorische Thätigkeit des Magens an fünf gesunden Individuen im Alter von 22—24 Jahren. Sämtliche Personen erhielten dieselbe Kost, bestehend aus 500—600 g Fleischsuppe, einer Cotelette von 90—100 g, u. 200—225 g halbweifsen Brotes. Die A.-Menge blieb gleichfalls die nämliche (100 ccm mit einem A.-Gehalte von 25 $^0/_0$ u. 50 $^0/_0$) u. wurde 10—20 Min. vor der Mahlzeit genommen. Die Ausheberungen des Magens fanden 1, 2, 3, 4 u. 5 u. bei einem Individuum 6 Stunden nach der Mahlzeit statt. Die Ergebnisse der 156 Mageninhaltunterss. waren folgende: 25 $^0/_0$- u. 50 $^0/_0$-iger A. in den nüchternen Magen eingeführt, bedingt eine physiolog. Produktionssteigerung des sekretorischen Apparates; dieselbe wird höchstwahrscheinlich teils durch chem. Reiz der Magenschleimhaut, teils durch Reflex von den nervösen Zentren hervorgebracht. Im Verlaufe der ersten 2—3 Stunden tritt eine Verlangsamung der Verdauung ein; sowohl die Gesamtacidität, als auch die Salzsäuremenge u. dementsprechend die peptische Kraft des Magensaftes wird vermindert. In den folgenden 2—3 Stunden erfolgt, gewissermafsen kompensatorisch, eine Steigerung der Magenabsonderung, die Aciditäts- und die HCl-Menge steigen auf der Höhe der Verdauung (gegen 5 Uhr) annähernd bis aufs Doppelte. Dessenungeachtet wird die motorische und resorbierende Thätigkeit des Magens verschlechtert. Die zuerst angeführten Beobachtungen sind beim Nichttrinker weit stärker, als beim Gewohnheitstrinker. Bei sämtlichen Personen konstatierte Vf. einen hemmenden Einflufs bereits bei mäfsigen Dosen A.; aufserdem führt er an, dafs freie Milchsäure zu einer Zeit, wo dieselbe normaler Weise im Mageninhalte regelmäfsig vermifst wurde, nachgewiesen werden konnte. (Diss. Petersburg; TMon. 5. 504—5. Sept.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

C. Piefke, *Nutzbarmachung eisenhaltigen Grundwassers für die Wasserversorgung grofser Städte.* Das Grundwasser des norddeutschen Diluviums besitzt fast allgemein die lästige Eigenschaft, sich an der Oberfläche durch Abscheidung von Eisenhydroxyd zu trüben. Vf. schildert nun zunächst die Geschichte des Grundwassers, um eine Erklärung für den Eisengehalt zu geben, und wird erst in der versprochenen Fortsetzung näher auf das eigentliche Thema eingehen. Die durchlässigen Schichtenglieder des Diluviums sind Sande u. Grande, welche neben Quarz als vorwiegenden Bestandteil auch eisenhaltige Silikate, aber nur wenig Carbonate enthalten. Die mit CO_2 und etwas organischer Substanz beladenen Sickerwässer greifen daher aus Mangel an anderweiten l. Substanzen diese Silikate an u. bringen das Eisen derselben in Form von Oxydulcarbonat in Lsg., wozu sich noch etwas Schwefelwasserstoff gesellen kann, entstanden durch Reduktion von Sulfaten auf Kosten der organischen Substanz in gröfseren Tiefen. Sämtliche Wässer des norddeutschen Diluviums gehören in die Kategorie der sog. Stahlwässer, sie sind schwache Säuerlinge, enthalten mehr oder weniger aufgelöstes Eisen u. zeichnen sich vielfach durch grofse Reinheit u. mäfsige Härte aus. Der schwache H_2S-Geruch darf ihnen nur als Schönheitsfehler angerechnet werden. Man könnte dieses W. durch längere Berührung mit Luft u. Filtrieren des sich allmählich abscheidenden Eisenhydroxyds verbessern, indessen würden, abgesehen von den hierzu erforderlichen Kosten und der Zeit, andere wertvolle Eigenschaften des W. verloren gehen, und man ist daher auf die thunlichste Beschleunigung der erforderlichen Metamorphosen des W. angewiesen. (ZBr. **14.** 388—92. 20/9.) Sachsse.

Reichenbach, *Beiträge zur Lehre der Wasseraufnahme durch die Kleidung.* Vf. hat Verss. über das Verhalten der Kleidungsstoffe zu dem vom Körper selbst abgegebenen W. angestellt, indem 80 qcm grofse Zeugstückchen bei 85° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und auf der blofsen Brust getragen wurden. Es zeigte sich, dafs mit der Veränderung des Aggregatzustandes des zur Aufnahme kommenden W. auch das Verhältnis der aufgenommenen Mengen sich ändert. Die Wolle absorbiert etwa das Doppelte von dampfförmigem W., als die Baumwolle, bei mittelstarker Schweifssekretion sind die aufgenommenen Mengen nahezu gleich, u. vielleicht kehrt sich bei sehr ausgiebiger Schweifsbildung das Verhältnis in der Art um, dafs die Baumwolle die gröfsere Quantität aufnimmt. Die Wasseraufnahme am Körper von Wolle zur Seide stellte sich wie 100 : 61,3, von Baumwolle zur Seide wie 52 : 61,3, bezw. wie 100 : 117,9, bei direkten Verss. unter einer feuchten Glasglocke bei Wolle zur Seide zu Baumwolle wie 100 : 66,5 : 60,5. Die hygroskopische Kraft der Wolle im Verhältnis zu den anderen Stoffen ist in der ersten Zeit des Vers. am gröfsten, und daraus ist zu schliefsen, dafs ihr überhaupt eine gröfsere Absorptionsenergie für Wasserdampf zukommt. Viel hängt hierbei natürlich, wie dies auch Verss. bestätigten, von der Möglichkeit der Luftzirkulation und der Durchlässigkeit der oberen Kleidungsschichten ab. (AH. **13.** 113—21. Marburg. Hyg.-Inst.) Proskauer.

Rubner, *Nachtrag zur Frage über die Dekortikation des Getreides.* Vf. korrigiert die von Wicke bei der Berechnung des Eiweifsverlustes erhaltenen Zahlen (**91.** I. 106), indem er hierbei seine Berechnungsweise zu Grunde legt. Für die Wirk. der Dekortikation kann man die absoluten Werte der Ausscheidung benutzen:

	N	Fett	Kohlehydrate
100 Tle. dekortiziertes Brot liefern 13,11 Kot mit	0,67	1,26	5,91
100 Tle. nicht dekortiz. Brot liefern 20,9 Kot mit	0,88	1,75	10,41

100 Teile nicht dekortizierten Mehles bestehen aus 95 Teilen dekortizierten Mehles und 5 Tln. Abfälle. Nimmt man an, daſs von letzteren 5% unverändert abgingen, so hat man:

	N	Fett	Kohlehydrate
95 Tle. dekortiziertes Brot liefern 12,4 Kot mit	0,63	1,15	5,59
5 Tle. Abfälle bestehen aus	0,08	0,09	3,69
somit sollte nicht dekortiz. Brot liefern, höchstens	0,71	1,24	9,28

Es wurde aber gefunden 0,88 N, 1,75 Fett, 10,55 Kohlehydrate, d. h. es werden nicht nur alle Bestandtle. der Kleie mitgerissen, sondern auch noch von den sonst reduzierbaren Substanzen (Eiweiſs, Stärke) mehr ausgeschieden und mehr an Ä. Lösliches (offenbar durch Gärung) erzeugt. (AH. **13**. 123—24.) PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

W. Lenz, *Das Lysol.* Vf. referiert über die Arbeiten von v. GERLACH (**90**. II. 159) und von ENGLER (**90**. II. 526), sowie über die neueren klinischen Erfahrungen mit diesem vortrefflichen Desinfiziens. Lysol ist durch seine gleichzeitig hervorragend reinigende und desinfizierende Wirkung bei relativ groſser Ungiltigkeit den bisher üblichen Desinfektionsmitteln ($HgCl_2$; C_6H_5OH; Kreolin) überlegen. Nach HAMMER ist auch von theoretischem Standpunkte aus die besondere Wirksamkeit der durch Seife in neutrale Lsg. gebrachten Kresole (o-, m- und p-Kresol) vorauszusehen. Wegen der bequemen u. gefahrlosen Anwendung benutzt FÜRBRINGER jetzt ausschlieſslich Lysol zur Desinfektion der Hände bei chirurgischen Operationen. Es genügt, den Schmutz unter den Nägeln zu entfernen und die Hände dann 2—3 Minuten lang in $^1/_2$—1% ig. Lysollsg. mittels Bürste zu bearbeiten. Lysol greift die Hände nicht an, sondern macht dieselben weich und geschmeidig. Zur Sterilisierung der Instrumente dient eine $^1/_4$% ig. Lysollsg., welche einige Zeit einwirken muſs. Zur Desinfektion von Wänden, Möbeln, Geräten etc. dient eine 1—3% ig. Lysollsg.; Abseifen u. andere Vorbereitungen der Sterilisierung werden dadurch überflüssig.

Über die physikalischen Eigenschaften des Lysols ist folgendes nachzutragen: Gieſst man W. in kleinen Anteilen zu Lysol, so tritt sofort klare Lsg. ein; weiterer Zusatz von W. trübt die Lsg. nicht, macht dieselbe dickflüssig, um durch mehr W. wieder dünnflüssig zu werden. CaO-haltiges W. scheidet Ca-Seife aus, welche die desinfizierende Kraft indes nicht vermindern soll. Die 1—5% wss. Lsg. fühlt sich seifig an, schäumt beim Waschen und reinigt die Haut vorzüglich. Von 0,5% ig. Lsg. werden Schleimhäute nicht angegriffen; stärkere Lsgg. bewirken Brennen, das nach dem Abspülen mit W. verschwindet. — Lysol mischt sich in jedem Verhältnis mit Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol. Die klaren Mischungen von Methyl- u. Äthylalkohol bleiben auf Zusatz von W. klar. Ebenso verhält sich Lysol gegen Glycerin. Bis zu 10 Vol. mischt sich Lysol klar mit Ä., klar mischt es sich mit PAe. (ähnlich mit Petroleum u. Bzn.). Eine Mischung gleicher Mol. Lysol und PAe. bleibt auf Zusatz von W. klar. Mit Bzl. u. CS_2 mischt es sich in jedem Verhältnis; Zusatz von W. bewirkt Emulsion. In Chlf. ist es sehr ll.; W. scheidet Chlf. ab. Lysol mischt sich leicht mit fetten Ölen und Fetten, und die Lsgg. nehmen W. fast in allen Verhältnissen an. Metall wird von Lysol im allgemeinen nicht angegriffen. Rk. neutral.

Die *Prüfung des Lysols* auf Reinheit geschieht nach C. ENGLER gemäſs folgender Kriterien: Lysol ist eine braune, ölartig aussehende Fl. von kreosotartigem, nicht unangenehmem Geruch, mit einem Gehalt von nicht weniger als 50% Phenolen

(Kresolen), vom K. 187—210°, mit W. zu einer klaren, beim Waschen seifig schäumenden Lsg. mischbar, klar l. auch in A., Petroleum oder Bzn., Bzl., Chlf., CS_2, Glycerin. Eine Lsg. von 1 ccm Lysol in 10 ccm A. darf nach Zusatz einiger Tropfen Phenolphtaleïn nicht gerötet werden. Werden 100 ccm Lysol in einem etwa 300 ccm fassenden Kölbchen mit eingesetztem Thermometer bei vorsichtig gesteigerter Hitze destilliert, so betrage die wss. Fl. des Destillates nicht mehr als 15 ccm, die bis 210° destillierende Ölmenge, von der wss. Schicht durch Zusatz von etwas NaCl ablesbar getrennt, nicht weniger als 45 ccm. 1 Tropfen dieses Öls, mit 1 ccm Chlf. und 1 Stückchen KOH erwärmt, gebe intensive Rotfärbung. Werden 10 ccm des öligen Destillates mit 100 ccm 8%ig. NaOH-Lsg. unter Zusatz von 10 ccm PAe. vermischt, so betrage die Volumzunahme des letzteren nicht mehr als 0,5 ccm. (PZtg. **36**. 493—94.) Hefelmann.

Arnold Voswinkel, *Gegenwart von Mannan in Secale cornutum.* Vf. hat die Ggw. eines durch verdünnte Natronlauge ausziehbaren, bei der Hydrolyse Mannose gebenden Kohlehydrats im Mutterkorne nachgewiesen, welches er dem Vorschlage von Schulze gemäfs (**91**. II. 472) mit *Mannan* bezeichnet. Die Sclerotinsäure und das Scleromucin Dragendorff's sind identisch mit dem Mannan. (PCH. **32**. 531 bis 534. 17/9.) Sachsse.

Schmidt, *Über das Phenokoll als Antipyretikum und Antirheumatikum.* Aus den Mitteilungen Falk's (TMon. 1890. 97. 151. 211. 257. 314. 369. 418) „über die Nebenwirkk. u. Intoxikationen bei der Anwendung neuerer Arzneimittel", geht hervor, dafs von den Antipyreticis: Antifebrin, Antipyrin u. Phenacetin das erst aufgeführte am meisten toxische Nebenwirkk. im Gefolge hat, dann folgt das Antipyrin u. in weitem Abstande das Phenacetin. Zu gleichen Resultaten wie Falk kommt Crombie (TMon. 1890. 139). Der nächste Weg, ein Mittel zu finden, welches die günstigen Eigenschaften des Antipyrins u. Phenacetins vereinigt, war, Derivate beider Verbb. zu schaffen u. durchzuprüfen. Die Ungiftigkeit des Phenacetins im Vergleiche zum Acetanilid ist durch die Äthoxygruppe des ersteren bedingt; andererseits mufs man das Phenacetin ll. machen. So kamen die Phenacetinsulfosäure, $C_6H_3.SO_3H.O.C_2H_5.NH.OC_2H_3$, u. die Phenacetincarbonsäuren, $C_6H_3.COOH.O.C_2H_5.NH.OC_2H_3$ (1.2.5 u. 1.2.3) zu Stande, deren Na-Salze sich aber als wenig oder gar nicht wirksam erwiesen. Durch Einschieben einer Säuregruppe in den Acetylrest entstanden *Äthoxysuccinanilsäure*, p-$C_6H_4O.C_2H_5.NH.OC.C_2H_4.COOH$, u. *Äthoxytartranilsäure*, p-$C_6H_4O.C_2H_5.NH.O.C[CH(OH)]_2.COOH$; jedoch sind in diesen Verbb. durch Einführung der sauren Gruppe die antifebrilen Eigenschaften des Phenacetins fast vollkommen aufgehoben. Auch das *Äthoxyphenylglycin*, $C_6H_4OC_2H_5.NH.CH_2.COOH$ (aus p-Phenetidin u. Chloressigsäure) erwies sich als unwirksam. Durch Einführung der Amidgruppe entstand das Phenokoll, p-$C_6H_4.OC_2H_5.NH.CO.CH_2NH_2$, welches die antipyretischen u. ungiftigen Eigenschaften des Phenacetins in sich vereinigt, dabei aber ll. ist u. die schmerzstillenden Eigenschaften desselben in erhöhtem Mafse zu besitzen scheint (vgl. Majert, **91**. II. 133; Hertel ibid.). In den Handel kommt das gut krystallisierende Hydrochlorid u. Acetat; letzteres ist mehr zu empfehlen. Zur Darreichung in Pulverform eignet sich das Carbonat; das Salicylat des Phenokolls ist von süfslichem Geschmacke u. verbindet die therapeutischen Eigenschaften seiner Komponenten. Zur Prüfung des Phenokoll. hydrochloricum können folgende Vorschriften zweckmäfsig sein: 1. 0,5 g sollen sich in ca. 15 g W. l. 2. Die Lsg. soll Lackmuspapier nicht bläuen. 3. Liq. Ferri sesquichlor. soll in der Lsg. nur die schwach gelbliche Färbung der Eisensalze, keine Rotfärbung, auch beim Erwärmen erzeugen. 4. Die auf 60° erwärmte wss. Lsg. soll mit einigen Tropfen Sodalösung keinen NH_3-Geruch entwickeln, u. 5. mit Liq. Natri caust. versetzt die Phenokollbase als rein weifse Krystallmasse fallen lassen. 6. Soll das Salz beim Verbrennen keine

Asche hinterlassen. Für das Acetat können dieselben Bestimmungen (ausgenommen 2. u. 3.) gelten; seine wss. Lsg. reagiert schwach alkalisch. Zur Prüfung auf Phenetidin eignet sich die CrO_3-Rk. (blutrote Färbung). Als Identitätsnachweis eignet sich das Verhalten der Base unter wenig W. zu schm.; aus verd. wss. Lsg. fällt NaCl lange, seidenglänzende Nadeln, beim Schm. mit NaHO entsteht NH_3 u. Phenetidin. (PZtg. **36.** 585—86. 19/9. [Sept.] Berlin.) PROSKAUER.

Agrikulturchemie.

J. Stoklasa, *Monoferriphosphat und Monoaluminiumphosphat.* Das erstere, dargestellt durch Auflösen von frisch gefälltem Eisenhydroxyd in Phosphorsäure von 50° B. bildet rosenrote Krystalle, welche sowohl durch W. als auch durch Monocalcium- u. Monomagnesiumphosphat zers. werden unter Bild. von Ferroferriphosphat neben freier Phosphorsäure im ersten, u. von Ferriphosphat u. sekundärem Ca-, resp. Mg-Phosphat im zweiten Falle. Hiernach ist in dem wss. Auszuge von Superphosphaten das Eisen nicht als Monoferriphosphat, sondern als Ferroferriphosphat enthalten. Durch die Einw. der Luft geht das Monoferriphosphat über in Monodiferriphosphat, u. dieses zers. sich mit W. u. mit Monocalciumphosphat unter Bild. eines basischen Salzes neben freier Phosphorsäure u. Ausscheidung von sekundärem Ca-Phosphat. Das in den Superphosphaten vorhandene Ferriphosphat ist wahrscheinlich das Produkt der Zers. des in ihnen ursprünglich vorhandenen Monoferri- und Monodiferriphosphates, u. ist das Zurückgehen der Superphosphate durch das vorhandene Eisenoxyd veranlaſst. Das Monoaluminiumphosphat ist dagegen in W. vollständig l. u. wird weder durch dieses, noch durch Ca-Phosphat oder Mg-Phosphat zers. Die Anwesenheit von Al_2O_3 ist ohne Einfluſs auf das Zurückgehen der Superphosphate. (Ber. d. österr. Ges. zur Förderung d. chem. Ind. **12.** 105—6; BIED. **20.** 568. Aug.) SACHSSE.

G. Paturel, *Bestimmung des Humus im Boden nach dem Verfahren von Raulin* (vgl. **90.** I. 615). Vf. schlieſst aus den Resultaten der Prüfung dieses Verfahrens, daſs dasselbe sichere Resultate nur in Böden liefert, deren Humus mindestens 45% C enthält. (Vf. spricht unter anderen von möglichst rein dargestellten Humussubstanzen mit 40% C u. 7% H, also einem C-Gehalte noch unter dem der Cellulose, was unverständlich ist.) Ist der Gehalt des Humus an Kohlenstoff geringer, so giebt das genannte Verfahren zu hohe Zahlen. (Annales agronomiques 1890. 558—72; BIED. **20.** 506—7. Aug.) SACHSSE.

A. v. Dikow, *Beurteilung des Bodens nach den Wurzeln der Gerstenpflanze.* Nach dem Vf. ist das Gesetz des Minimums von HEINRICH als richtig anzusehen, doch ist die Existenz eines Gesetzes des Maximums wahrscheinlich. Die Wurzeln der Pflanzen zeigen das Düngerbedürfnis derselben an. Der Gehalt an Nährstoffen in den Wurzeln kann jedoch nicht als Maſsstab für die Menge der assimilierbaren Nährstoffe im Boden dienen. Der Zweck einer gegebenen Düngung zur Produktion der gröſstmöglichen Menge organischer Substanz ist nur dann als erreicht anzusehen, wenn der Nährstoffgehalt der Wurzeln das Maximum erreicht. (JLw. **39.** 134—47. 11/9. Riga. Polytechnikum.) SACHSSE.

Wohltmann, *Kulturwert der tropischen Laterite.* Nach einer kurzen Betrachtung über die Verbreitung, Entstehung u. chemische Zus. der Lateritböden kommt Vf. zu dem Schlusse, daſs deren Kulturwert zwar kein groſser sei, daſs sich deren landwirtschaftliche Nutzung aber bei günstiger wirtschaftlicher u. natürlicher Lage als durchaus rentabel erweisen könne. (JLw. **39.** 148—59. 11/9.) SACHSSE.

K. Rümker, *Vegetationsversuch mit ungleichzeiliger Gerste.* Die Arbeit soll ein kleiner Beitrag sein zur Frage, welchen Einfluſs das Gewicht des Fruchtstandes, des Kornes und der Sitz des Kornes am Fruchtstande auf die Beschaffenheit und Produktivität der daraus erwachsenden Pflanze ausübt. Die Gesetzmäſsigkeiten, die Wollny u. a. für die Produktivität von Samen verschiedener Gröſse im allgemeinen aufgestellt haben, scheinen auch für die verschieden schweren Körner ein und desselben Fruchtstandes Geltung zu haben. Aus dem Vers. mit der vierzeiligen Gerste scheint es ferner fast, als ob das Gewicht der Ähre unter Umständen in seinem Einflusse das Gewicht des Korns überträfe, was man also vielleicht kurz dahin präzisieren könnte, daſs es den Anschein hat, 1. als besäſsen die groſsen Körner im allgemeinen eine gröſsere spezifische Produktivität als die kleinen, 2. als nähme diese spezifische Produktivität der Körner mit dem Gewichte des Fruchtstandes zu, und 3. als wäre die spezifische Produktivität der Körner der unregelmäſsigen Zeilen bei vierzeiligen Gersten gröſser, als die der regelmäſsigen Zeilen. (JLw. **39**. 204—23. 11/9.) Sachsse.

A. Pagnoul, *Düngung mit Stickstoff in Form von Salpeter- und Ammoniakstickstoff.* Die Unters. wurde angestellt, um einerseits die Wirkung des N in seinen beiden Formen zu studieren, andererseits um festzustellen, ob die Umwandlung des Ammoniak-N in Salpeter-N unbedingt der Absorption durch die Pflanze vorausgehen muſs. Die erhaltenen Resultate führten zu folgenden Schlüssen: Ein steriler Sand kann durch Zusatz von Kunstdünger höhere Erträge liefern, wie ein guter Ackerboden ohne Düngung. Durch Beimengung von Ammonsulfat zum Sande vermehrt sich die Ernte, namentlich wenn gleichzeitig etwas Erde mit nitrifizierenden Organismen einverleibt wird. In diesem Falle steht das Sulfat dem Chilesalpeter nicht nach. Im allgemeinen ist Vf. der Ansicht, daſs der N unterschiedslos in Form von Salpeter oder Sulfat angewandt werden kann, wenn alle für eine vollständige Nitrifikation erforderlichen Bedingungen gegeben sind, wie das bei den Kulturböden fast durchweg der Fall ist. Wird die Nitrifikation aber irgendwie beeinträchtigt, so sind die Nitrate den Ammonsalzen unbedingt überlegen. (Annales agronomiques 1891. 274—83; Bied. **20**. 508—13. August.) Sachsse.

E. Louise und **E. Picard**, *Die Kultur des Raps.* Nach Beginn der Vegetation auf einem Boden von bekannter Zus. wurde vom Februar ab monatlich eine Durchschnittsprobe genommen und die Zus. der Pflanzen durch gesonderte Analyse der Wurzeln, des Stengels u. der Blätter ermittelt. Vff. ziehen daraus folgende Schlüsse: 1. Der prozentische Gehalt an N nimmt bei zunehmendem Wachstum in der Wurzel und Stengel ab, in den Blättern dagegen zu. 2. Die Phosphorsäure zeigt denselben Gang. 3. Der Kaligehalt erleidet in den Wurzeln und Blättern mit fortschreitendem Wachstume eine Abnahme und bleibt in den Stengeln nahezu konstant. 4. Der Kalk nimmt in allen Tln. der Pflanze bis zum 8. Juni (die Schoten sind völlig entwickelt, der Samen noch grün) beständig zu. 5. Die Magnesia zeigt analoges Verhalten. Hieraus und mit Berücksichtigung der geernteten Trockensubstanz berechnen nun Vff. den Verlust des Bodens an Nährstoffen pro Hektar in Kilogrammen (I), dem sie (II) den Gehalt der Ackerkrume pro Hektar und in Kilogrammen an denselben Stoffen gegenüberstellen. (Bis zu welcher Tiefe, ist nicht gesagt, obwohl der Raps ein Tiefwurzler ist. Der Ref.)

	Stickstoff	Phosphorsäure	Kali	Kalk	Magnesia
I	63	84,96	211,24	236,68	11,6
II	3525	1128	12220	34260	987

Ref. vermiſst hierbei die Analysen der Samen, obwohl die Pflanzen der letzten Periode mit vollständig reifen Samen geerntet wurden. (Annales agronomiques 1891. 210—23; Bied. **20**. 550—53. August.) Sachsse.

S. Gabriel, *Entbittern der Lupinen.* Die zum Entbittern der Lupinen angewandten Methoden kann man im Prinzip in drei Gruppen teilen: 1. solche, bei denen der Bitterstoff zerstört wird, 2. solche, bei denen er entfernt wird, 3. solche, bei denen er zerstört und gleichzeitig entfernt wird. In die erste Gruppe gehört das 2stündige Dämpfen der Lupinen, über welches schon früher (**90**. I. 1067) ausführlich berichtet wurde. Hierher gehört auch das Verfahren von A. Arendt, nach welchem Lupinen durch Keimung entbittert werden sollen. Von der Richtigkeit dieser Angabe hat sich Vf. indes nicht überzeugen können, da bei seinen Verss. die gekeimten Lupinen bei einer Länge des Keimlings von 3—5 cm noch einen intensiv bitteren Geschmack besafsen. Die grofse Mehrzahl der Entbitterungsmethoden gehört der zweiten und dritten Gruppe an, bei denen der Bitterstoff als solcher oder nach der Zerstörung entfernt wird. Über eine Anzahl solcher Methoden hat Weiske (**89**. I. 477) berichtet, Vf. hat diese Prüfung wiederholt, wobei die Methoden von Wildt u. Bente, die sich als minderwertig erwiesen hatten, ausgeschieden und dafür die jüngst empfohlenen Methoden von Seeling und Simpson aufgenommen wurden. Das Simpson'sche Verfahren besteht in der Behandlung mit verd. Salzsäure, das Verfahren von Seeling ist bereits früher (**91**. I. 894) beschrieben worden. Betrachtet man den Eiweifsverlust als den Wertmesser für die Güte der Methoden, so stehen dieselben in folgender Ordnung: Soltsien 5,41%, Kellner 7,60%, Simpson 8,06% (kurze Zeit mit HCl behandelt) 9,47% 24 Stunden mit HCl behandelt, Seeling 10,29%. Dieselbe Reihenfolge bleibt erhalten, wenn man die vier Methoden nach dem Verluste an organischer Substanz ordnet. Nach den Resultaten der vorliegenden Verss. scheint es mindestens fraglich, ob die neueren umständlichen Methoden von Seeling und Simpson mit den älteren einfacheren von Kellner und Soltsien erfolgreich konkurrieren können. (JLw. **39**. 160—71. 11/9. Breslau. Tierchem. Inst. d. Univ.) Sachsse.

Mineralogische und geologische Chemie.

R. Zaloziecki, *Zur Entstehung des Erdöles.* C. Ochsenius (**91**. II. 363) führte jüngst die Bildung des Erdöles ausschliefslich auf die Wirkung der Mutterlaugensalze in Buchten mit reicher Fauna zurück, d. h. auf Massentötung von Tieren u. Begraben derselben unter einer luftdicht. Schlammdecke bei Ggw. von Mutterlaugensalzen, speziell von Br-Alkalien und $AlCl_3$. Gegen diese Anschauung macht Vf. als Haupteinwurf geltend, dafs Erdöl älter ist als die Mutterlaugensalze. Die reichsten Erdöllager Nordamerikas gehören nämlich verschiedenen Stufen des Devons an, während Salzlager erst in der Dyas und Trias vorkommen und sich mit Mutterlaugensalzen lokal anreichern können; nur ausnahmsweise bildeten sich in früheren Perioden spärlich Salzabsätze. Dafs sich Öl und Salze so oft vergesellschaften, dafs beim Anbohren eines Öllagers sehr oft mit dem Öl eine Salzsoole erscheint, liegt lediglich in der vertikalen oder horizontalen Nachbarschaft der Ölschichten und Salzabsätze. Wäre nach Ochsenius eine W.-Zirkulation gleich nach Begrabung tierischer Reststoffe nach aufsen aufgehoben worden, so müfste sich im Erdöl, entgegen den Verss. Höfer's, reichlich N vorfinden. Das Vorkommen geringer Mengen von N-Basen im Erdöle deutet auf die animalische Abstammung desselben und beweist, dafs eine Fäulniszers. der tierischen Eiweifsstoffe stattgefunden hat, das spärliche Vorkommen von (NH_4)-Salzen spricht dafür, dafs in erster Phase schon eine Wegschaffung derselben stattgefunden hat. Wie Vf. früher dargelegt hat, ist der Fäulnisprozefs durch den gröfseren Salzgehalt des Seewassers verzögert und eingeschränkt worden, so dafs die komplizierteren KW-stoffhaltigen Verbb., wie sie in Form von Erdöl und Erdwachs aus Fetten und fetten Säuren entstanden gedacht werden, den Säuregärungen nicht anheimfielen und deshalb überdauern konnten. Die erst teilweise zers. tierischen Verbb.

gewannen dadurch Zeit, von Schlamm- und Sandfluten überdeckt und von der Einw. der Luft abgeschnitten zu werden.

Wenn auch die meisten Rohölwässer salinisch sind, so ist dies durchaus nicht die Regel, noch weniger enthalten selbige stets Mutterlaugensalze. (Am Erdpechsee auf Trinidad befinden sich unter den Erdölquellen gute und geschmacklose Wässer nach Ch. DEVILLE). — Die Bildung von KW-stoffen, analog der FRIEDEL-CRAFT'schen Synthese aus Fetten und $AlCl_3$ ist problematisch, weil diese Rkk. auf Vorgängen bei Abwesenheit von W. beruhen. Die Bituminisation der Tierfette kommt nach Ansicht Vf's. vielmehr durch hohen Druck, erhöhte Temperatur, Wirkung von W. und durch die unermeſsliche Zeitwirkung im wesentlichen zu stande; vielleicht spielten auch Bakterien die Hauptrolle. Der Einwand, daſs nicht sämtliche petrefaktenreiche marine Schichten bituminös sind, und daſs demnach nicht das Meerwasser allein die Bituminisation vollführt habe, ist deshalb nicht stichhaltig, weil einmal Schichten, welche bituminös waren, durch Vergasung des Bitumens oder durch Fortführung des Erdöls infolge Erdgasdruck debituminisiert worden sein können, und ein andermal, weil in einem gewissen Stadium der Erdölbildung unter Einw. unvollkommenen Luftabschlusses Oxydation erfolgen, ein leichtes Auswaschen des tierischen Detritus eintreten u. Bituminisation verhindert werden kann. (ChZ. **15**. 1203—5.) HEFELMANN.

Analytische Chemie.

Joseph Schütz, *Das Araeosaccharimeter, ein bequemer Apparat zur Bestimmung der Zuckermenge, sowie des spezifischen Gewichtes diabetischer Harne.* Das Prinzip des Apparates ist das des Gewichtsaräometers. Aus der Tiefe des Eintauchens einer Flasche, welche mit dem zu prüfenden Harn beschickt ist, läſst sich der Prozentgehalt an Zucker bis auf 0,25% genau ablesen. Die Flasche hat die Gestalt eines langen Zylinders, welcher bis zu einem Füllstrich 100 ccm faſst. Der Hals der Flasche ist lang und trägt eine Kalibrierung, an der die Tiefe des Eintauchens abgelesen wird u. welche direkt den Zuckergehalt von oben nach unten gelesen angiebt. Links neben der Skala für die Zuckerprozente befinden sich die Zahlen für D^{15}. Zum Gebrauche füllt man die Flasche mittels Pipette bis zur Marke mit dem Harn an, taucht in W. ein und liest D ab. Alsdann bringt man ca. 1 g Preſshefe zu dem Harn in das Araeosaccharimeter, läſst dasselbe im W. schwimmen und fügt so lange Ballast (Emailschrot) hinzu, bis es bis zur Null-Marke (für Zucker) eingesunken ist. Die Hefe wird durch vorsichtige Drehbewegungen in der Fl. verteilt und das Ganze zur Vergärung des Zuckers an einem nicht kalten Orte aufgestellt. Nach abgeschlossener Gärung (24—36 Stunden) taucht man den Apparat wieder in W. ein und kann den Zuckergehalt ablesen. (MMW. **38**. 681—82. 29/9. Frankfurt a. M.) PROSKAUER.

Wilhelm Thörner, *Die Verwendung der Zentrifuge bei analytischen und mikroskopischen Arbeiten.* Vf. hat die Zentrifuge zur Unters. von Mehl, Butter u. Milch herangezogen. Der benutzte Apparat ist die „Victoria"-Handzentrifuge von WASTON LAIDLEY u. Co., Glasgow (Bezugsquelle: DIERKS u. MÖLLMANN), deren Scheibe bei einer Kurbeldrehung 184 Touren macht. Man erzielt mit derselben leicht eine Geschwindigkeit von 6000—7000 Drehungen in der Minute.

1. *Unterscheidung und Untersuchung verschiedener Mehlsorten und Stärkearten.* Die verwendeten Zentrifugierröhrchen (Fig. 62) fassen 15 ccm, sind von dickwandigem Glase u. im unteren Teile zu einem engeren, ca. 3,0 ccm fassenden, in $^1/_{10}$-ccm geteilten, starkwandigen Röhrchen ausgezogen. Die $^1/_{10}$-ccm-Teilung ist noch mit einer Unterteilung in $^1/_5$ versehen, so daſs man noch $^2/_{100}$ ablesen kann.

Man füllt diese Röhrchen bis über die Verjüngung mit der Netzfl., W., A. oder Ä., von ca. 15°, fügt genau 1,0 g Mehl etc. hinzu, darauf Netzfl. bis ca. 2 cm unter

dem oberen Rand der Röhrchen u. schüttelt nach dem Aufsetzen eines Stopfens bis zur völlig gleichmäßig feinen Verteilung der Probe stark durch. Dann setzt man die Röhrchen direkt in die Hülsen der Zentrifuge ein u. zentrifugiert bei einer Geschwindigkeit von 2000—2500 Drehungen in der Minute u. einem Durchmesser des Zentrifugentellers von 350 mm genau 5 Minuten. Die Versuchsergebnisse waren folgende:

	W. %		Netzflüssigkeit W. $^1/_{10}$-ccm	A. $^1/_{10}$-ccm	Ä. $^1/_{10}$-ccm	(W.) $^1/_{10}$-ccm
Weizenmehl			14,3	16,6	15,2	
„	14,6	eine Höhe von	14,5	16,5	15,6	(15,4)
„			15,3	16,0	15,0	
Roggenmehl	14,0	„	30,0	16,4	16,0	(33,0)
„		„	30,0	16,0	15,7	
Hafermehl . . .	11,9	„	30,0	17,8	17,0	(30,0)
Gerstenmehl . . .	12,5	„	22,0	16,5	14,0	(22,8)
Erbsenmehl . . .	17,6	„	22,4	20,6	18,5	(25,3)
Buchweizenmehl . .	14,8	„	19,5	15,8	15,5	(22,8)
Reismehl	13,8	„	19,8	14,2	13,9	(23,8)
Reisstärke	15,0	„	12,6	15,8	15,8	(15,0)
Kartoffelstärke . .	11,1	„	13,3	11,0	12,0	(16,8)
Mondamin . . .	14,1	„	13,6	12,0	12,4	(15,3)

Aus obiger Tabelle geht hervor, daſs bei Verwendung von W. als Netzfl. jedes der aufgeführten Mehl- u. Stärkearten ein spezifisches Verhalten zeigt, das ermöglicht, z. B. Gemische von Weizen- mit Roggenmehl annähernd quantitativ zu bestimmen, wie Vf. an einer weiteren Versuchsreihe überzeugend darlegt. Zum Vergleiche empfiehlt Vf., die Mehle im völlig (bei 100—102° getrocknet) wasserfreien Zustande zu verwenden (siehe die eingeklammerten Werte). (Die Verss. dürften noch betr. verschiedener Feinheitsgrade der einzelnen Mehle zu ergänzen sein. Der Ref.) Wie zu erwarten stand, werden die Zentrifugenhöhenschichten der einzelnen Mehle etc. durch mineralische Zusätze, wie Kreide, Schwerspat etc., vermindert. Zur quantitativen Trennung der mineralischen Zusätze vom Mehle dient eine Zentrifugalchloroformwasserprobe. Man verwendet Zentrifugierröhrchen von gleicher Form (Fig. 62), nur ist der verjüngte Ansatz von hier 1 ccm in $^1/_{100}$-ccm geteilt. Man füllt bis ca. 2 cm vom oberen Rande mit Chlf., schüttelt das Mehl gut durch, fügt $^1/_2$—1 ccm W. hinzu u. zentrifugiert. — Zur *mikroskopischen Unters.*, Isolierung der Hülsenreste, verkleistert man 5 g Mehl mit 500 ccm W. 100 ccm hiervon versetzt man mit 5 ccm Eg. u. weitere 100 ccm mit 1 ccm NOH-Lsg. (1 : 2), erhitzt 10 Min. auf dem Wasserbade in starken Röhren von 30—40 ccm, zentrifugiert 5 Min. lang u. unters. den Bodensatz.

Zum *Abmessen von Mehl,* anstatt Abwägens, können Glasröhrchen (Fig. 63) mit Fuſs u. Deckplatte zu 1 oder 2 g Inhalt dienen.

2. *Butteranalyse mittels Zentrifuge.* Zur schnellen Bestimmung des W.-, bezw. Buttermilchgehaltes in Naturbutter, Margarine etc. dient das Zentrifugierröhrchen Fig. 65, zum Abmessen der Probe der 10 ccm-Cylinder *A* mit 2 Deckgläsern *B B*, Fig. 64. Mit letzterem wird ein entspr. Quantum Butter einfach ausgestochen, die überschüssige Butter durch die Deckgläser abgepreſst, das Gläschen äuſserlich gereinigt u. in das im Dampfbade erhitzte Zentrifugierröhrchen (Fig. 65) eingeführt. Man läſst die Butter schm. u. den Cylinder abtropfen u. zentrifugiert 2—3 Minuten bei einer Geschwindigkeit von 2000 Drehungen und einem Durchmesser des Tellers von 360 mm. Die Fettschicht setzt sich klar ab u. wird bei 100° abgelesen.

3. *Fettsäurebestimmung in Fetten.* Hierzu dient das Zentrifugierröhrchen, Fig. 66. Der mittlere engere Teil faſst 1,4—1,5 ccm, ist in $^1/_{10}$ ccm u. diese wiederum in $^1/_5$ geteilt; das ganze Röhrchen faſst ca. 20 ccm. Der obere Ansatz *B* in etwas weiter als der untere Teil *A* u. ermöglicht leichtes Einhängen der Röhrchen ist das Wasserbad. Man läſst nun in das mit 1 ccm (bei 100°, in sd. Wasserbade mittels Pipette abgemessen) beschickte Röhrchen 4 ccm alkoh. KOH-Lsg. (160 g im Liter) flieſsen u. fügt 2 Bimssteinstückchen hinzu. Jetzt schiebt man auf *A* bis ungefähr nach *C C* einen schwachen Gummiring u. setzt das Röhrchen zur Verseifung bis *C C* in das

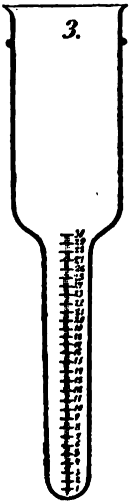


Fig. 62.

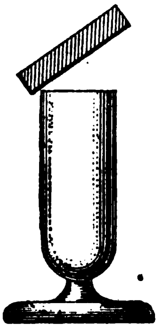


Fig. 63.

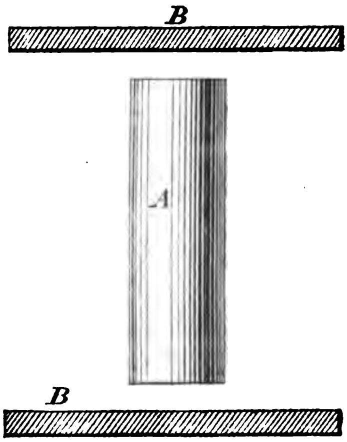


Fig. 64.

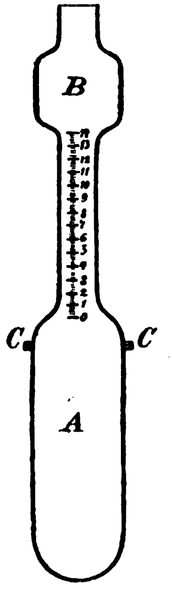


Fig. 65.

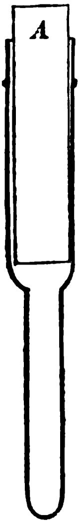


Fig. 66.

sd. Wasserbad. Nach 10—15 Min. ist das Fett verseift u. der A. verdunstet. Man l. jetzt die Seife in 10 ccm h. W., fügt 5 ccm (1 : 4) verd. H_2SO_4 zur Abscheidung der Fettsäuren hinzu, drückt die Röhrchen bis *B* in das Wasserbad, fügt so lange vorsichtig h. W. hinzu, bis die Fettsäuren sich in dem engen kalibrierten Röhrchen befinden, u. zentrifugiert 2 Minuten lang. Die Ablesung bei 100° zeigt, daſs man bei Butter 90—91%, bei Margarine 94—95% u. bei anderen Fetten 95—97% des Fettes als Fettsäuren zurückerhält. — Schlieſslich beschreibt Vf. noch die Bestimmung des Brechungsexponenten mittels des Pulfrich'schen Refraktometers bei 60°. (ChZ. **15**. 1201—3. Osnabrück.) Hefelmann.

W. Schmitz-Dumont, *Eine neue Bürette.* Fig. 67. zeigt eine Abänderung der Mann'schen Bürette. Der Bürette ist durch Gummischlauch das gebogene Glasrohr *a* angefügt, u. diesem der den Quetschhahn *c* u. das verjüngte Ansatzrohr *d* tragende Schlauch *b*, welcher nicht zu dünnwandig sein darf. Die Öffnung von *d* muſs weiter sein als die Ausfluſsöffnung der Bürette, anderenfalls wird leicht der Hahn zu weit geöffnet, ehe Ausfluſs erfolgt. Zur Vermeidung jedes Nachtröpfelns verwende man einen Universalquetschhahn, dessen Schraube die feinste Einstellung ermöglicht. Man fügt in die Backen des Hahns zwei im unteren Teile feste, im oberen frei gleitende Stifte *s*, zwischen die der Schlauch zu liegen kommt, so verschiebt sich derselbe nicht. Schiebt man den vierten Finger durch den Ring des Hahnes, faſst mit

Daumen u. Zeigefinger die Schraube, so wird durch die freie Beweglichkeit des Hahnes am Schlauche eine leichte u. sichere Hantierung ermöglicht. Gefüllt wird die Bürette durch Saugen am Schlauche, gereinigt durch Überschieben des Schlauches auf Spritzflasche oder Trichter u. Durchlaufenlassen der Reinigungsflüssigkeit. (ChZ. **15**. 1239—40.) HEFELMANN.

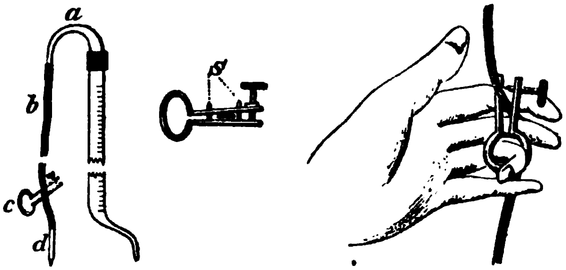


Fig. 67.

J. A. Forret, *Einfaches Verfahren zum Auswaschen leicht oxydierbarer Niederschläge*. Das Verfahren bezieht sich auf präparative, nicht auf analytische Arbeiten. Zum Auswaschen z. B. von $FeCO_3$ bedient sich Vf. einer weithalsigen Waschflasche mit vierfach durchbohrtem Kork. Durch die erste Bohrung geht eine leicht auf- u. abschiebbare Heberröhre, mit welcher die Fl. über dem Nd. abgehebert wird; eine zweite Röhre, welche nur eben durch den Stopfen reicht, dient zum Anhebern des ausgekochten Waschwassers, u. zwei fernere Röhren als Zu- u. Ableitungsrohr für CO_2 oder Leuchtgas. Zur Darst. von $FeCO_3$ füllt man den Apparat teilweise mit $KHCO_3$-Lsg., vertreibt alle Luft durch CO_2, saugt alsdann $FeSO_4$-Lsg. in die Flasche u. setzt letztere so lange in h. W., bis sich der Nd. zusammengeballt hat. Darauf hebert man die K_2SO_4-Lsg. ab, saugt ausgekochtes W. an etc., bis der Nd. völlig ausgewaschen ist. (PTr. 1891. 1108.) HEFELMANN.

G. Vortmann, *Elektrolytische Bestimmung von Metallen als Amalgame*. Einige Metalle bereiten bei der Elektrolyse insofern Schwierigkeiten, als sie nur dann einen gleichförmigen, an der Platinschale haftenden Überzug bilden, wenn sie in geringer Menge vorhanden sind, wie Antimon, Wismut, Kadmium, Blei u. Mangan. Der Gedanke, bei solchen Metallen, welche bei der Elektrolyse leicht als schwammige Massen sich abscheiden, durch Zusatz von Hg einen gut haftenden Überzug zu erzielen, ist schon von verschiedenen Seiten bearbeitet worden, Vf. hat aber das Hg nicht in metallischer Form angewandt, sondern als Quecksilberchlorid, an dessen Stelle bei Elektrolyse saurer Lsgg. auch das reine, durch Fällung dargestellte Quecksilberoxyd angewandt werden kann. Bei gleichzeitiger Abscheidung des Hg mit dem zu bestimmenden Metalle wird das Amalgam noch viel gleichmäßiger, als wenn dasselbe als Metall in die Schale gebracht wird. Alle Ndd. werden nach beendigter Elektrolyse zuerst mit W., dann mit A., schliefslich mit Ä. gewaschen, durch Anblasen auf der warmen Hand getrocknet u. in den Exsikkator gebracht. Es ist nicht nötig, die abgeschiedenen Amalgame möglichst bald zu wägen, da auch nach mehrtägigem Verweilen im Exsikkator, ja selbst an freier Luft kein Verlust durch Verflüchtigung von Hg stattfindet.

Die *Abscheidung des Quecksilbers* kann aus Ammoniumoxalatlsg., aus ammoniakalischer Lsg. bei Zusatz von Weinsäure, aus Schwefelnatriumlsg. u. aus Jodkaliumlsg. erfolgen. Bei *Abscheidung des Zinks* als Amalgam ist der von LUCKOW empfohlenen, schwach schwefelsauren Lsg. die Lsg. als Ammoniumdoppelsalz oder in ammoniakal. Lsg. vorzuziehen. Das aus beiden Lsgg. gefällte Amalgam wird von

verd. Salpetersäure leicht gelöst, wobei Platinschwarz zurückbleibt. Wegen des hierdurch stattfindenden Gewichtsverlustes der Schalen kann die Abscheidung des Zinks als Amalgam nicht empfohlen werden, u. die bisherige Methode, nach welcher die Platinschale vorher mit Cu oder Ag überzogen wird, ist vorzuziehen. Die *Abscheidung des Kadmiums* ist wie die des Zinks vorzunehmen, Platinschwarz bleibt in der Regel nicht zurück. Die Oxalatmethode eignet sich nur zur Abscheidung geringerer Cd-Mengen, beträgt die Menge des zu fällenden Cd mehr als 0,3 g, so ist eine ammoniakal. Lsg. anzuwenden.

Fig. 68.

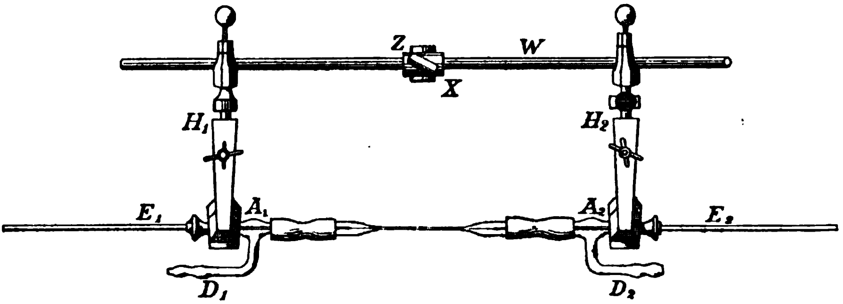
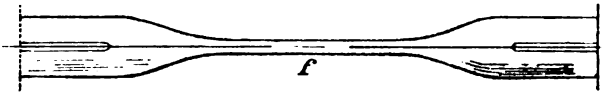


Fig. 69.



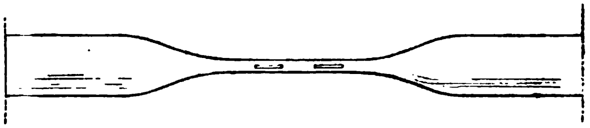


Fig. 70.

Die *Abscheidung des Bleies aus sauren Lösungen.* Die Bestimmung als Amalgam macht insofern Schwierigkeiten, als das Blei sich stets zum Teil als Superoxyd auf der positiven Elektrode abscheidet u. durch Reduktionsmittel schwer oder gar nicht von derselben entfernt werden kann. Am besten ist Zusatz von Kaliumnitrit Das Bleiamalgam ist im trocknen Zustande luftbeständig, im feuchten Zustande oxydiert es sich leicht. Die Bestimmung des Bleies als Amalgam hat vor der jetzt gebräuchlichen den Vorteil, daſs sie auch bei gröſseren Mengen des Metalles anzuwenden ist. Zur *Abscheidung des Bleies aus alkalischen Lösungen* als Amalgam l. man das Bleisalz mit Quecksilberchlorid in W. auf, setzt einige Gramm Weinsäure u. dann Natronlauge im Überschusse zu. Es entsteht ein brauner Nd., welcher auf Zusatz von KJ sich auflöst. Zur Trennung des Bleies von anderen Metallen (Sn, Sb, As) wird sich wahrscheinlich auch dessen Abscheidung aus ammoniakal. Lsg. sehr gut eignen, trotzdem es sich hierbei zum Teil als Superoxyd abscheidet. Die *Abscheidung des Wismuts* als Amalgam geht am besten in sauren Lsgg. vor sich, das Ammoniumoxalatdoppelsalz eignet sich nicht sehr zur Bestimmung, weil das Wismutoxalat in Ammoniumoxalatlsg. viel zu wenig l. ist. Um bei Anwendung saurer Lsgg. die Fällung basischer Salze zu vermeiden, muſs ein ziemlicher Überschuſs freier Säure vorhanden sein, welcher wieder aus verschiedenen Gründen vermieden werden muſs. Vf. vermied die Anwendung einer groſsen Salzsäuremenge

durch Zusatz von KJ, indem sich das zuerst gebildete Wismutjodid im Überschusse des letzteren zu einer klaren Fl. l., welche ohne Abscheidung basischer Salze mit W. verdünnt werden kann. Eine zweite Art bei Anwendung einer salzsauren Lsg. einen zu großen Überschuß an freier Säure zu vermeiden, besteht in der Verdünnung der Fl. nicht mit W., sondern mit A., denn sowohl Quecksilber- als Wismutchlorid sind in A. ll. Das Wismut läßt sich auch aus salpetersaurer u. aus ammoniakalischer Lsg. abscheiden. Die *Abscheidung des Antimons* geht als Amalgam gut vor sich. Das Antimon muß, da Hg-Salze in alkal. u. sulfoalkal. Lsg. durch Antimonoxyd unter Abscheidung von metallischem Hg reduziert werden, stets in Form von Pentoxyd vorhanden sein. Vf. l. das in der Platinschale vorhandene Gemenge von Brechweinstein u. Quecksilberchlorid in h. W. unter Zusatz von starkem Bromwasser, bis die Lösung durch freies Brom gelb gefärbt war, setzte dann die von CLASSEN angegebene, mit Natron versetzte Schwefelnatriumlsg. hinzu, bis der zuerst entstandene Nd. sich wieder gelöst hatte, verdünnte mit W. u. leitete den elektrischen Strom hindurch. Die Amalgammethode eignet sich voraussichtlich gut zur Trennung von Sb u. Sn. Aus ammoniakal. Lsg. wird Sb nicht gefällt, was zur Trennung von Blei, Wismut, u. anderen Metallen benutzt werden kann. Die *Abscheidung des Arsens* als Amalgam ist bisher nicht gelungen, weil es zum Teil oder ganz als Arsenwasserstoff entweicht. (B. **24**. 2749—65. 21/9. Aachen.) SACHSSE.

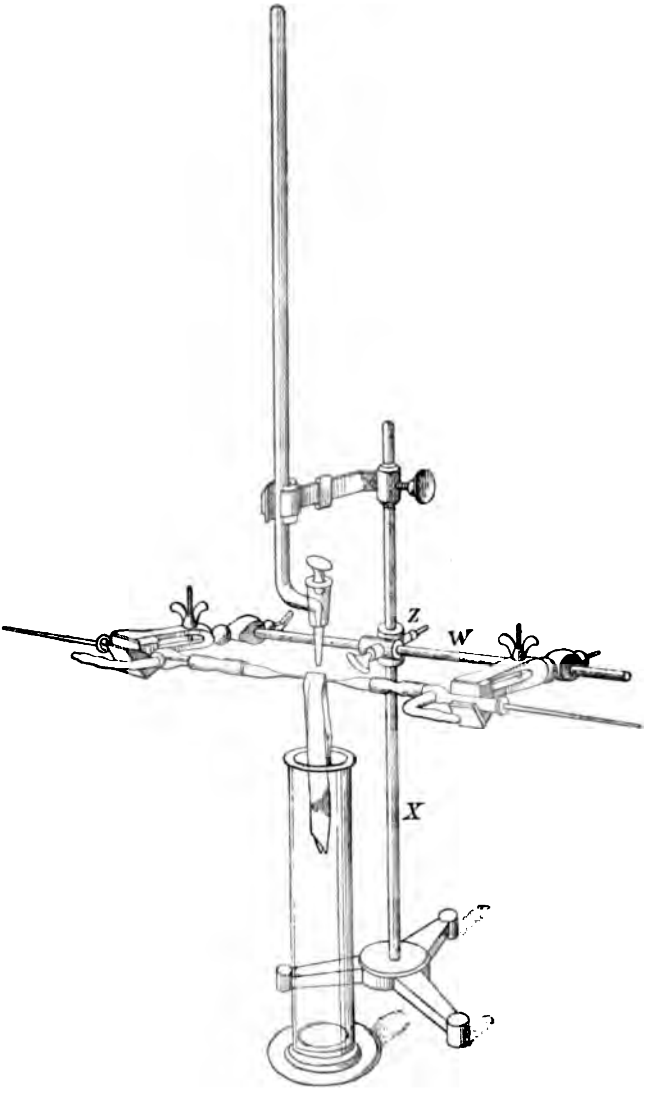


Fig. 71.

Angelo Angeli, *Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen.* Die am meisten hierzu angewandte Methode ist die von CARIUS. Vf. hat nun beobachtet, daſs verschiedene Substanzen hierbei verschieden widerstandsfähig sind, u. daſs namentlich solche Körper sich leicht oxydieren lassen, welche Halogene u. besonders Brom enthalten. Dadurch wurde Vf. veranlaſst, zu untersuchen, ob Zusatz von Brom zur Salpetersäure die Oxydation der schwefelhaltigen Substanz begünstige, so daſs dadurch die Dauer des Versuches abgekürzt u. die Temperatur erniedrigt werden kann. Der Versuch hat diese Vermutung bestätigt, wie Vf. an zwei Beispielen, Sulfonal u. Thienylpyrrazolsäure, nachweist. (Gz. **21**. 163—65. 1/8. Bologna. Chem. Lab.)

SACHSSE.

C. H. Wolff, *Über die Zerlegung geringer Mengen von Arsenwasserstoff durch den Induktionsfunkenstrom.* Verf. hat gefunden, daſs der Nachweis sehr geringer Mengen As (bis 0,01 mg) nach N. v. KLOBUKOW (**90.** I. 976) noch vorzüglich gelingt, wenn man folgende Kautelen beobachtet: 1. Die Stromrichtung der Funkenbahn muſs immer dieselbe sein wie die des Gasstromes, dergestalt, daſs der As-Spiegel sich hinter dem —Pol abscheidet. Tritt das völlig trockne Gas in der Richtung der Pfeile bei D_1 (Fig. 68) ein, so bilde E_1 den +Pol, E_2 den —Pol. Man erkennt letzteren leicht an der blauen Aureole, die denselben umgiebt. — 2. Kühlung der —Elektrode durch einen 1—1,5 cm breiten, umgelegten, auch unten angedrückten Flieſspapierstreifen, auf welchen alle 5 Sekunden aus einer Bürette ein Tropfen W. fällt. Man verschiebt das Papier so, daſs die eine Seite genau bis zur Spitze der —Pt-Elektrode reicht; Funkenbahn u. +Elekrode werden nicht gekühlt. — Fig. 68 u. 71 zeigen die Befestigung der Funkenröhre nach v. KKOBUKOW. Die in der Mitte durch das Kreuzstück oder Muffe zum Stative x befestigte horizontale Messingstange W trägt die beiden Bürettenhalter H_1 u. H_2 als Halter der Ansatzstücke A_1 u. A_2 mit den seitlichen Zu- u. Ableitungsröhren D_1 u. D_2 für das Gas. A_1 u. A_2 sind etwas länger als bei v. KLOBUKOW. Die Zuleitung für den Strom bilden 2 mm starke Neusilberdrähte, die sich in den Korken von A_1 u. A_2 beliebig verschieben lassen. Die Funkenröhrchen Fig. 70 sind 10—11 cm lang, bei 6—7 mm äuſserem Durchmesser; der verjüngte Teil beträgt ca. 5 cm bei 0,7—0,8 mm Lichtweite. Die Neusilberdrähte werden von den Zuleitungsdrähten des Funkeninduktors behufs Kontakt einmal umwunden. Fig. 70 zeigt die Vorrichtungen von v. KLOBUKOW zur Kontrolle der Vollständigkeit der Zers. des Gasgemenges im Funkenröhrchen an (l. c.). — Bezugsquelle des Apparates A. KRÜSS in Hamburg. (PCH. **32**. 493—95. Blankenese.)

HEFELMANN.

C. Marchal u. **J. Wiernik**, *Neue quantitative Trennung von Eisen, Aluminium und Chrom.* Setzt man frisch gefälltes Mangansuperoxyd unter Erwärmen zu einer Fe_2O_3, Al_2O_3 und Cr_2O_3 enthaltenden Lsg., so fällt nicht nur, wie 1883 schon J. W. KYNASTON zeigte, alles Fe quantitativ aus, sondern gleichzeitig wird alles Cr_2O_3 quantitativ in CrO_3 übergeführt. Die Rk. eignet sich wegen ihres schnellen Verlaufes zum *Nachweis kleiner Mengen Cr in Lsg.* Frisch gefälltes MnO_2 stellt man sich am besten durch Wechselzers. von $MnSO_4$ mit $KMnO_4$ dar. — *Quantitative Trennung.* Man bringt die Oxyde am besten in schwefelsaure (oder auch in neutrale salzsaure) Lsg., versetzt dieselbe mit Na_2CO_3, bis ein geringer bleibender Nd. entsteht, den man in einem Tropfen HCl oder H_2SO_4 l., u. fügt frisch gefälltes, ausgewaschenes MnO_2 hinzu; nachdem man ca. 10 Min. lang zum Sd. erwärmt hat, prüft man die Lsg. durch Tüpfeln auf FeK_4Cy_6 auf Fe u. giebt eventuell noch etwas MnO_2 hinzu, erhitzt wieder zum Sd. u. filtriert. Das Filtrat enthält alles Al u. alles Cr als CrO_3, neben etwas gel. Mn; der Nd. besteht aus MnO_2 u. dem gesamten Fe_2O_3. — Zur *Fe*-Bestimmung l. man den Nd. in HCl, trennt Fe mittels Na-Acetat, wie üblich, vom Mn, l. den Fe-Nd. abermals in HCl u. fällt mit NH_3 das Fe als $Fe_2(OH)_6$. — *Al u. Cr.* Das Filtrat wird mit NH_3 gekocht, wobei Al_2O_3 u. gel. Mn ausfallen. Der Nd. wird

in HCl gel. u. die Lsg. zur Trennung von Al u. Mn mit Na-Acetat behandelt. Das Al-Acetat wird in HCl gel. u. mit NH_3 das Al_2O_3 ausgefällt. CrO_3 wird im Filtrat von Al_2O_3 mit A. reduziert, mit NH_3 ausgefällt u. als Cr_2O_3 gewogen. — Beleganalysen weisen sehr befriedigende Resultate auf. (ZAng. 1891. 511—13. Dieuze. Chem. Fabr.) HEFELMANN.

E. Schmidt, *Über Milchprüfung.* Die ADAMS'sche Milchaufsaugungsmethode liefert nach dem Vf. nur dann zuverlässige Resultate, wenn die in einem Becherglase befindliche Milch von bekanntem Gew. vollständig aufgesaugt wird. Der in einer Filtrierpapierhülse steckenden Wattehülse nach DIETRICH (**89**. II. 517) giebt Vf. den Vorzug vor der ADAMS'schen Papierspirale. Vor allem empfiehlt Vf. seine in Gemeinschaft mit PODZINSKY ausgearbeitete Methode der Fettbestimmung, welche jüngst von MOLINARI (**91**. II. 495) abfällig beurteilt wurde. — Der App. (Bezugsquelle: GERHARD-Bonn) besteht aus einer starken Glasröhre, die einerseits geschlossen und kugelartig erweitert, auch etwa in der Mitte kugelartig ausgebaucht ist. Die kugelartigen Erweiterungen mit inbegriffen, trägt die Röhre eine Skala bis 50 ccm. Zur Fettbestimmung giebt man 10 ccm der gut durchgeschüttelten Milch in den App., setzt 10 ccm rauchende HCl (D. 1,19) hinzu, schüttelt um u. erhitzt eine Minute auf dem Drahtnetz über der Flamme. Man erhält so eine ziemlich klare, gelbe Fl., die man auf ca. 40° abkühlt. Hierauf läfst man etwa bis 1 cm unter dem letzten oberen Teilstrich Ä. in den App. fliefsen, verschliefst denselben mittels Kork, schüttelt 5 Minuten um und verdampft einen aliquoten Teil der Ä-Fettschicht in tariertem Gläschen. Die Ausführung des Vfs. erheischt 2 Stunden. Resultate bis auf $^1/_{100}$% genau. — Von Vollmilch verlangt Vf. wenigstens 3%, von Marktmilch $2^1/_2$ Fett. (Als Marktmilch wird anderwärts nur Vollmilch betrachtet. D. Ref.) (Vortrag, geh. a. d. 20. Gen.-Vers. d. deutsch. Ap.-Ver. i. Magdeburg; PCH. **32**. 552—53.) HEFELMANN.

Ed. Hirschsohn, *Beiträge zur Prüfung ätherischer Öle.* (Forts. v. **91**. II. 729.) Bei Beurteilung der Güte eines *Fichtennadelöles* ist folgendes zu beachten: 1. Bei frischen Ölen ist dasjenige wertvoller, welches in die beiden ersten Destillate die geringsten Mengen Öl übergehen läfst; bei guten Ölen schwanken diese zwischen 68—84%, bei weniger guten betragen sie 85—90%. — 2. Dasjenige Öl ist besser, bei dem die Gesamtmenge der Destillate 3 u. ff. die gröfste ist; diese schwankt zwischen 10—25%. — 3. Bei guten u. frischen Ölen sind die letzten Fraktionen swl. in A. — 4. Die letzten Anteile sind eventuell gegen Bromchloroform u. Essigsäurereagens zu prüfen. — *Ol. Abiet. pect.* In das erste Destillat gehen höchstens 42% über, in erstes u. zweites höchstens 68%. Die Fraktionen sind bedeutend leichter l. in A. als bei Fichtennadelöl; die Fraktionen 3 u. ff. reagieren mit Bromchloroform nicht wahrnehmbar. 1 Vol. Ol. Abiet. pect. l. sich in 1 Vol. 90%-igen A., 1 Vol. Ol. Pin. silv. erst in 30—60 Voll.; 1 g Ol. Abiet. pect. ist l. in 7—8 ccm Jodol, 1 g Ol. Pin. silv. in 30—60 ccm Jodol; die Verseifungszahl beträgt bei Ol. Pin. silv. 14—16, bei Ol. Abiet. pect. dagegen 60—70. — *Ol. Abiet. Sibiricae.* Sehr ähnlich dem vorigen Öle. Erstes Destillat beträgt 40—48%, zweites Destillat 18—26%; Destillate 3 u. ff. betragen 27—39%. Bei einem guten Ol. Abiet. Sibir. sollen die beiden ersten Destillate 58—70% betragen. Manche Handelssorten scheinen mit 20—40% Terpentinöl, auch mit Ol. Pin. silv., versetzt zu werden. — *Öle verschiedener Pinusarten.* 1. *Ol. Pini balsamae.* Die rektifizierte Ölmenge beträgt 89%; das dritte Destillat wird bald klar; 4—7 gehen klar über. (Forts. folgt.) (PRu. **30**. 545—50; 561—66; 576—82.) HEFELMANN.

G. Kottmeyer, *Zur Erkennung der Salicylsäure.* VORTMANN (Anl. z. Anal. org. Stoffe S. 319) führt als Merkmal der normalen Salicylate die Leichtlöslichkeit des Ca- und Na-Salzes an. Vf. zeigt nun an einer Reihe von Verss., dafs sogar noch eine 1%ige Na-Salicylatlsg. mit konz. $CaCl_2$-Lsg. nach Zusatz von NH_3 einen reich

lichen Nd. von Ca-Salicylat, und eine 10%ig. Na-Salicylatlsg. mit $BaCl_2$-Lsg. noch eine starke Trübung liefert. Die VORTMANN'schen Angaben sind daher zu berichtigen. (PP. **34**. 751—52.) HEFELMANN.

F. G. Wiechmann, *Bestimmung der Saccharose neben Invertzucker und Dextrose oder Lävulose.* (ZRüb. 1891. 327—38. — C. **91**. I. 376. 556. 745.) SACHSSE.

A. Klinger und **A. Bujard**, *Über die Canaigrewurzel, ein neues Gerbmaterial, und über Gerbstoffbestimmungen.* Canaigrewurzel wurde bisher von den Gerbern in Texas gebraucht und führt dort den Namen „Tanners Dock of Texas" (texikanischer Gerberampfer). Die Stammpflanze ist Rumex hymenosepalus und einheimisch in Neu-Mexiko, Arizona und Süd-Kalifornien, Die Wurzeln bilden batatenähnliche Knollen mit tiefgefurchter, dunkelrotbrauner Schale und von citronengelbem, beim Trocknen rotbraun werdendem Fleisch. HILGARD fand in den bei 100° getrockneten Wurzeln 38,4% Gerbstoff. Vff. fanden in völlig saftigen Wurzeln 61,08% W.; in der Trockensubstanz nach LÖWENTHAL 33,62%, nach GANTTER 42,14%, gewichtsanalytisch 40,80% Gerbstoff.

Kritische Verss. über GANTTER's Methode der Gerbstoffbestimmung (**89**. II. 945) lehrten (vgl. auch J. v. SCHRÖDER und J. PÄSSLER **91**. II. 472), daſs die Resultate mit denen der Gewichtsanalyse zwar nicht ganz übereinstimmen, denselben aber sehr nahe kommen, für Eichenrinde speziell hinreichend übereinstimmen. Die Angaben PROCTER's (**99**. II. 885) betr. den wechselnden Verbrauch von $KMnO_4$ bei dem nämlichen Rindenauszug können Vff. nicht bestätigen. Der $KMnO_4$-Verbrauch des Hautfiltrates ist stets zu berücksichtigen, da sonst Fehler bis zu + 5% erhalten werden; auch das Hautpulver für sich allein ist auf $KMnO_4$-Verbrauch zu prüfen, da andernfalls zu niedrige Resultate erhalten werden können. Auf diese Fehlerquellen hatte GANTTER nicht nachdrücklich genug hingewiesen. (ZAng. 1891. 513—14. Stuttgart. Städt. Labor.) HEFELMANN.

A. Klinger und **A. Bujard**, *Über die Bestimmung von Citronensäure im Wein.* Das Verf. von NESSLER und BARTH (ZA. **21**. 61) lieferte den Vff. anstatt Ca-Citrat einen Nd. von Ca-Malat, erwies sich demnach als ungeeignet zur Trennung der Apfelsäure und Citronensäure. Zur sicheren Abscheidung des Ca-Citrats dampft man mindestens 250 ccm Wein auf ca $^1/_3$ des Vol. ein und vermischt die mit K-Acetat versetzte und stark mit Essigsäure angesäuerte Fl. zur Abscheidung der Weinsäure mit dem zweifachen Vol. starken A. Na 24 Stdn. wird abfiltriert und der Rückstand mit einigen ccm verd. A. nachgespült, um etwa ausgeschiedene Spuren von K-Citrat in Lsg. zu bringen. Das Filtrat wird sodann mit Bleiessig gefärbt, der Nd. abfiltriert, mit verd. A. ausgewaschen und mittels H_2S zers. Das Filtrat von PbS wird ziemlich weit eingedampft. mit sehr verd. $Ca(OH)_2$-Lsg. alk. gemacht und filtriert (P_2O_5 und Spuren Weinsäure als Ca-Salze). Das mit Essigsäure angesäuerte Filtrat wird zur Trockne gebracht, der Rückstand mit h. Wasser unter Zusatz von wenig HCl aufgenommen, sodann etwas NH_4Cl hinzugefügt, mit NH_3 schwach übersättigt und anhaltend gekocht. Entsteht jetzt ein Nd., so liegt Ca-Citrat vor, da Ca-Malatlsg., mit NH_4Cl versetzt, beim Sd. nicht verändert wird. (ZAng. 1891. 514—15. Stuttgart. Städt. Labor.) HEFELMANN.

A. Klinger und **A. Bujard**, *Zum Nachweis von Kochenillepräparaten in gefärbten Würsten.* Braunschweiger Dauerwürste sollen ganz allgemein mit Karmin gefärbt werden. Als Extraktionsmittel des Karmins empfiehlt sich Glycerin, zumal es kein Fett auflöst. Man kocht 20 g der feingeschnittenen Wurst mit einer Mischung von gleichen Tln. W. u. Glycerin im Wasserbade aus, filtriert nach dem Erkalten ab und unters. die rot gefärbte Lsg. direkt spektroskopisch. Karmin giebt sich durch die charakteristischen Absorptionsbänder leicht zu erkennen. Oder man fällt das Karmin als Lack aus der Lsg.; sammelt den Nd. auf einem Filterchen und löst den-

selben in wenig Weinsäure auf. (Es wäre interessant zu erfahren, ob zum Färben der Würste nicht auch Karminsubstitute, d. h. Eosinpräparate verwendet werden. D. Ref.) (ZAng. 1891. 515—16. Stuttgart. Städt. Labor.) HEFELMANN.

Heinrich Trillich, *Ein Beitrag zur Beurteilung gemahlenen Pfeffers.* Die von HILGER (**90.** II. 126) aufgestellten Maximalgrenzzahlen von 6,5 % für Asche u. von 2 % für Sand in gemahlenem Pfeffer berücksichtigen nach Angabe des Vfs. nicht die Verhältnisse der Gewürzmüllerei im grofsen. An zwei Versuchsreihen, betr. zwölf Mahlfraktionen von Singapore- u. Lampongpfeffer, beweist Vf., dafs die einzelnen Fraktionen sehr verschiedenen Aschegehalt u. Sandgehalt besitzen, u. dafs auch nach einmaliger Mischung zum Teil noch keine „marktfähige" Ware im HILGER'schen Sinne erhalten wird. Daraus ergiebt sich, dafs ein höherer Aschengehalt als 6,5 % (u. 2 % Sand) nicht immer die Folge einer absichtlichen Fälschung oder Fahrlässigkeit zu sein braucht. Die Festsetzung einer einzigen Aschen- u. Sandgrenzzahl für alle Pfeffersorten hält Vf. für falsch, da aufser dem Lampongpfeffer auch die Aleppy- u. Penangpfeffer ihres höheren Aschegehaltes mit Singaporepfeffer nicht in eine Linie zu stellen sind. Hält man für letztere Sorte die Grenze von 6,5 % Asche u. 2 % Sand fest, so wäre für die übrigen eine Grenze von 7,5 % Asche u. 2,5 % Sand ein Ausdruck ihres thatsächlich geringeren Handelswertes. (ZAng. 1891. 515—18.)
HEFELMANN.

H. Wimmer, *Zur Untersuchung von Schweinefett.* Von den 1890 in Stettin vom Vf. untersuchten Proben Schweinefett waren 70 % mit Baumwollsamenöl (bis zu 75 %) versetzt. Für reines amerikan. Schweinefett ergaben sich Jodzahlen von 57,5-63,5. Die BECHI'sche Silberprobe läfst, wie schon DIETERICH mitteilte, den Analytiker im Stich, wenn das Baumwollsamenöl vorher erhitzt war; dasselbe gilt von der LABICHE'schen u. der HIRSCHSOHN'schen $AuCl_3$-Rk. (In Zweifelsfällen ist die BECHI'sche Probe unter Anwendung der festen oder fl. Fettsäuren des Fettes zu wiederholen. D. Ref.) Die von ENGLER u. RUPP (**91.** II. 494) empfohlene WELMAN'sche Rk. mit Na-Phosphormolybdat ergab sichere Resultate selbst bei erhitztem Baumwollsamenöle. Die oben als reines Schweinefett bezeichnenden Proben hielten die WELMAN'sche Probe nicht aus u. sind vielleicht mit einem Gemisch von vorher erhitztem Cottonöl u. Stearin verfälscht worden; nach WILEY geben derartig verfälschte Schmalzsorten normale Jodzahlen. (ZAng. 1891. 518—19. Stettin. Lab. von MECKE u. WIMMER.) HEFELMANN.

Technische Chemie.

L. Jesser, *Ablagerung aus einem Kondenswasserleitungsrohre.* Die Dicke derselben betrug 3 mm. Sie war auf der dem Inneren zugekehrten Seite sehr hart und hatte eine glatte, fettglänzende Oberfläche. Die Analyse ergab neben etwas Sesquioxyden u. Gips wesentlich 78,82 % $CaCO_3$ u. 13,71 $MgCO_3$. Neben diesen Mineralbestandteilen war 0,29 % Fett vorhanden. Trotz dieser Zus. war die Behandlung mit Salzsäure zur Auflösung der Inkrustierung ohne Erfolg, u. dies konnte nur darin seine Ursache haben, dafs die in der Inkrustation vorhandenen, in HCl unl. geringen Fettmengen die l. mineralische Substanz vor dem Angriffe der Säure schützten. Vf. empfahl daher vorgängige Behandlung mit einer Alkalilsg., welche in der That den Erfolg hatte, dafs nunmehr die Inkrustation durch HCl leicht entfernt werden konnte. (ÖU. 1891. 14—15; Separatabdruck vom Vf.) SACHSSE.

John W. Cabot, *Schwefel im Bessemerstahl.* Weiches Bessemermaterial zur Darst. von Feineisen, Röhren u. dgl. zeigt die Neigung, beim Giefsen in den Koquillen heftig zu steigen u. aufzukochen, wodurch sich hohle Ingots u. beim Walzprozesse grofser Abfall ergeben. Stahlsorten, welche beim Gusse stiegen, hatten nur

einen S-Gehalt von 0,020—0,038%, solche, welche beim Gusse nicht stiegen, dagegen 0,048—0,084% S. In allen Fällen, wo man ersteren Sorten so viel S zusetzte, daſs derselbe auf 0,05—0,06% stieg, blieb die Gasentwickelung aus u. der Stahl lieſs sich ruhig gieſsen. — S äuſsert, wie bekannt, einen groſsen Einfluſs auf die Verb. des C mit Fe im Roheisen. Wenige $^1/_{100}$% genügen, um eine gröſsere Menge C in die chemisch gebundene Form, welche sonst graphitisch wäre, überzuführen. Die Ggw. von 0,04—0,05% S scheint auf die Rkk. zwischen dem O des eingeblasenen Windes u. den Elementen des Roheisens günstig einzuwirken. (EM. [Sept.*] New-York; Ö. **39.** 387—89.) HEFELMANN.

A. Lübbert u. **Roscher**, *Über die Verwendbarkeit des Aluminiums für einige Gebrauchsgegenstände.* Auf der Frankfurter elektrotechnischen Ausstellung waren unter anderem Eſs- u. Trinkgeschirre, Geräte für chemische Laboratorien, chirurgische u. optische Instrumente aus Al ausgestellt; eine groſse Reihe weiterer Verwendungen dieses Metalles ist geplant; z. B. Ersatz des Stahls der Feuerwaffen und der Metallteile der militärischen Ausrüstungsstücke u. a. m. Da es schon früher bekannt war, daſs Al sich in sd. W. unter H-Entwickelung partiell auflöst, in Alkalien aber mit groſser Leichtigkeit, u. ebenso in fast allen Säuren, so haben Vff. die Widerstandsfähigkeit des Al gegenüber einer groſsen Anzahl anderer gel. Körper eingehend geprüft. Zu den Verss. dienten Alkohole, Äther, Aldehyde u. Ketone, Säuren, Alkylaminbasen, Diverse (Wein, Galle, Häringslake, Kaffee, Thee) u. Antiseptica. Reines Blatt-Al wurde in den verschieden konz. Lsgg. gewöhnlich bei Zimmertemperatur vier Tage lang stehen gelassen u. das Filtrat direkt oder in der Asche der Fl. auf Al geprüft. Es ergab sich, daſs Al eine sehr geringe Widerstandsfähigkeit gegenüber den genannten Agenzien, mit Ausnahme der Alkohole, Äther, Aldehyde und Ketone besitzt. Dementsprechend ist Al für alle Geräte auszuschlieſsen, welche mit sd. W. in Berührung kommen, z. B. auch für Konservebüchsen, Blechemballagen, ferner für Flaschen, die mit sauren Getränken, Kaffee, Thee etc. gefüllt werden sollen. Der Verwendung als Einhüllungsmaterial steht auch die leichte Resorption des Al durch tierische Säfte entgegen; des ferneren ist Al ungeeignet für Gegenstände, welche mit Soda oder Seife gereinigt oder antiseptischen Fll., wie chirurgische Instrumente, desinfiziert werden müssen. — Aus den mitgeteilten Verss. der Vff. geht unzweideutig hervor, daſs der Verwendungsfähigkeit des Al im täglichen Leben sehr enge Grenzen gezogen sind. (PCH. **32.** 545—50. Dresden. Hyg. Lab. d. Albertstadt.) HEFELMANN.

E. Grauer, *Wirkung der Magnesia in Portlandcementen.* Zur Entscheidung der wichtigen Streitfrage schlägt Verf. vor, exakte Vergleichsverss. mit reinen CaO-Cementen einerseits u. reinen MgO-Cementen andererseits anzustellen, u. zwar bei jeweils gleicher Thonresthöhe u. Zus., gleichem Alkaligehalte, überhaupt unter genau gleichen Bedingungen. Es ist auſserdem erforderlich, die betr. Sinterungstemperaturen, wenigstens annähernd, zu bestimmen, u. besonders auch die Frage der für MgO geeigneten Thonresthöhe u. Zus., resp. die Äquivalenzfrage, zu lösen. Auch das Alkali spielt eine wichtige Rolle in der MgO-Frage, da stark alkalische Cementmischung ein vorzeitiges Totbrennen verhindert. — Subjektiv steht Vf. auch auf dem ablehnenden Standpunkte des Ver. deutscher Portlandcement-Fabrikanten gegenüber höherem MgO-Gehalte, solange eine Qualitätsprüfung stark MgO-haltiger Cemente ebenso wenig möglich ist wie eine rationelle Verarbeitung derselben; objektiv betrachtet, ist die ganze Frage für den Vf. noch eine offene. (Th. **15.** 659. Mannheim-Weisenau.) HEFELMANN.

A. Rommier, *Weinhefe.* Vf. teilt folgende Erfahrung eines Weinbergsbesitzers mit. Derselbe besitzt einen Weinberg in der Umgebung von Bordeaux in St. Emilion, u. einen zweiten in der Dordogne. Letzterer ist bepflanzt mit besten Medoc-

reben, die auf amerikanische Stöcke gepfropft sind. Seit drei Jahren wird guter Wein geerntet, der aber von dem Landweine nicht sehr verschieden ist. Bringt man aber die Trauben, ohne sie zu zerdrücken, nach St. Emilion u. mit dem dortigen Moste zusammen, so erhält man einen Wein von dem Bouquet von St. Emilion u. von aufserordentlich guten Eigenschaften. Vf. sieht darin eine Bestätigung seiner früher (**89.** II. 271) geäufserten Ansichten von der Entstehung des Bouquets durch spezifische Hefen. (Cr. **113.** 386. [14/9.*].) SACHSSE.

J. Kjeldahl, *Cholin als Bestandteil des Bieres.* Bier oder Bierwürze liefert mit einer Lsg. von Jod in KJ, wenn die Lsg. in grofsem Überschusse angewendet wird, nach kurzem Stehen prachtvoll cantharidengrüne Krystallnadeln, welche ein Polyjodid des Cholins sind. Vf. hat das Cholin aus Bierwürze isoliert, indem er diese zuerst bis zur Hälfte eindampfte, dann nach Abkühlen mit überschüssiger Kalkmilch u. unmittelbar darauf mit 1—2 Vol. Weingeist versetzte, wobei beinahe alle Kohlehydrate gefällt werden. Nach Filtrieren, schwachem Ansäuern des Filtrates mit Schwefelsäure, Eindampfen auf dem Wasserbade nach Zusatz von Ba-Carbonat, bis aller Weingeist entfernt war, enthielt die Fl. alles Cholin. Nach dem Verdünnen wurde mit Jod u. KJ gefällt, das Polyjodid nach dem Auswaschen mit wenig W. durch SO_2 zers., nach Filtrieren das Jod durch Schütteln der Fl. mit Chlorsilber durch Chlor ersetzt u. nach wiederholtem Filtrieren das Filtrat zur Trockne verdampft. Der Rest wurde mit sd. absolutem A. ausgezogen u. die Lsg. nach Abkühlen mit einer weingeistigen Lsg. von Platinchlorid gefällt. Das Pt-Salz wurde in das Goldsalz übergeführt, welches mit dem Cholingoldchlorid identisch war. Bier enthält dieselbe Menge von Cholin wie die Würze, letzteres wird demnach von der Gärung nicht verändert. Neben freiem Cholin enthält die Bierwürze auch eine Cholinverb., vielleicht Lecithin. (Meddeleser fra Carlsberg Lab. **3.** 79; ChZ. Rep. **15.** 237. 12/9.) SACHSSE.

Röser, *Reinigung, Bleichen und Desinfektion der Schwämme.* Der hohe Preis der Schwämme macht es wünschenswert, sie mehrmals anzuwenden, nachdem die in ihnen etwa vorhandenen organischen Substanzen (Blut, Eiter etc.) zerstört worden sind. Zu diesem Zwecke hat bereits DESMOUTIERS ein Verfahren angegeben, welches auf der successiven Behandlung mit Kaliumpermanganat u. schwefliger Säure beruht. Indessen werden die Schwämme dadurch so angegriffen, dafs sie nach 3—4 maligem Gebrauche gewöhnlich untauglich sind. Vf. ersetzt daher dieses Verfahren durch eine Behandlung der Schwämme mit Bromwasser, das zum Bleichen derselben bereits industriell angewendet wird u. dessen antiseptische Eigenschaften schon von FISCHER u. PROSKAUER (**84.** 222) hervorgehoben sind. Man wäscht die Schwämme zunächst mit w. dest. W., dem man pro Liter 20 Tropfen einer Lsg. von Natron zusetzt, dann mehrfach nur mit w. dest. W., dessen Temperatur 40—45° u. nicht darüber ist. Dann kommen die Schwämme in das Bromwasser (letzteres wird bereitet, indem man zu 1 l dest. W. 30 g gesättigtes Bromwasser setzt) u. bleiben darin bis zur Entfärbung des W. Sie werden dann ausgedrückt u. nötigenfalls noch ein zweites u. drittes Mal mit Bromwasser behandelt, bis sie ganz weifs sind. Zuletzt werden die Schwämme mit schwach alkalisch gemachtem u. mit reinem W. ausgewaschen. Um dieselben antiseptisch zu machen, legt man sie in VAN SWIETEN'sche Fl., der man pro Liter 3 Tropfen Salzsäure zusetzt. (JPCh. [5.] **24.** 241—43. 15/9.) SACHSSE.

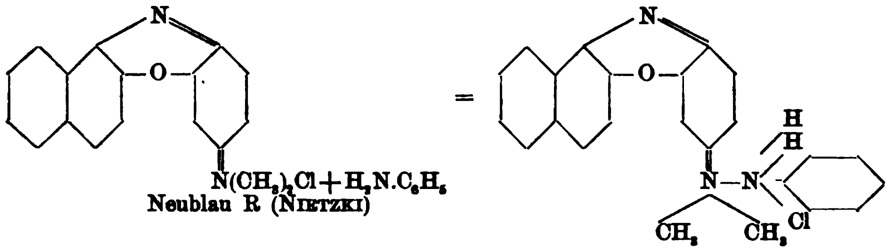
Henri Schäffer, *Über das Essaïn.* Das von H. D. KENDALL 1888 entdeckte Essaïn, ein brauner Farbstoff, wird seit einiger Zeit zum Baumwolldruck und zum Färben von Wolle in Nordamerika angewendet. Man erhält Essaïn durch Einw. von Na-Hydrosulfit auf Dinitrosoresorcinpaste als einen Farbstoff, welcher mit Cr-Salzen Lacke bildet, die von Baumwolle u. Wolle fixiert werden. — Zur *Darst.* bringt man

in eine Bütte aus Steingut oder Eichenholz 84 l Dinitrosoresorcinpaste (Elsässisches Grün) u. fügt unter Umrühren 28 l frisch bereitetes Na-Hydrosulfit hinzu. Anfangs ist die Rk. gelinde, später schäumt die M. lebhaft auf; die Temperatur steigt auf ca. 60°, und nach $2^1/_2$ Stdn. ist die Operation beendet. Man filtriert nach dem Abkühlen ab und erhält den Farbstoff als eine vollkommen klare, braune Fl., welche sich in allen Verhältnissen mit W. u. Essigsäure mischt. A. fällt aus der Lsg. eine teerige M., HCl, NaOH, konz. H_2SO_4 verändern den Farbstoff nicht; $SnCl_2$ giebt einen braunen Nd., konz. HNO_3 färbt die Lsg. in der Kälte rotbraun, entfärbt teilweise in der Hitze, ebenso Chlorkalklsg. von 8° Bé. — Zum *Druck auf Baumwolle* bereitet man ein Bad: 2 l Essaïn, 2 l Cr-Acetat (15° Bé.) und 1 l Essigsäure von 7° Bé. u. verdickt mit Stärke oder Traganthgummi (1°/₀ Verdickungsmittel) auf 1°/₀ des obigen Bades. Es entsteht ein völlig gleichmäßiges Dunkelbraun. Die Zeuge bleiben geschmeidig, und die weißen Stellen werden nicht beschmutzt. Die besten Resultate erhält man auf Stoffen ohne Türkischrotölbeize. Die Farben sind seifen-, licht-, säure- u. alkaliecht u. gestatten Kombinierung mit Cäruleïn, Alizarinrot u. -violett, Alizaringrün u. -blau, Quercitronextrakt etc. — Zum *Färben von Wolle* l. man 126 g Weinstein, 63 g $Na_2Cr_2O_7$ u. 7 g Oxalsäure in 8 l W. u. nimmt 100 ccm dieses Bades zum Anstellen der Beizflotte. Man führt die Wollle kalt ein, erhitzt 30 Minuten lang bis zum Sd., erhält 30 Minuten lang darin, wäscht gut aus u. färbt in Essaïn u. Oxalsäure. (Mulh. **61**. 275—77. [25/3.].) HEFELMANN.

Felix Binder, *Bericht über die Note Schäffer's: Über das Essaïn.* Die Darst. des Essaïns (vgl. vor. Ref.), über welche SCHÄFFER genauere Angaben unterlassen hat, geschehe nach folgendem Rezept: 375 g Dinitrosoresorcinpaste (50°/₀-ig.), 250 ccm Hydrosulfit (aus 1400 ccm $NaHSO_3$ von 42° Bé. und 200 g Zn-Staub) und 312 ccm W. — Essaïn färbt Wolle nicht direkt, wenn selbige gebleicht, gechlort oder mit Bichromat gebeizt worden ist. Zum Färbebade ist in diesem Falle Oxalsäure zuzusetzen. Alsdann färbt sich gebleichte oder chromierte Wolle, selbst bei großem Essaïnüberschusse, nur schwach braun; gechlorte Wolle dagegen wird satt rotbraun gefärbt. (Mulh. **61**. 278—79. [25/3.*].) HEFELMANN.

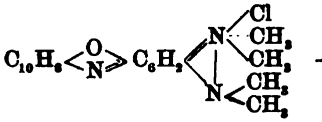
C. Ch. Schlarb, *Über Kondensation von Meldola's Blau mit Aminen der Benzol- und Methanreihe.* Die seit 1881 im Handel befindlichen Farbstoffe: Neublau R, Neublau B, Neublau 2B, Neublau GB und Neublau G sind sämtlich Prodd. der Einw. von Nitrosodimethylanilinchlorhydrat auf β-Naphtol. Das primäre Prod. ist stets Neublau R, Dimethylphenylammonium-β-naphtoxazinchlorid; durch Kombination dieser Verb. mit dem in erster Phase gleichzeitig entstandenen p-Amidodimethylanilin entstehen die weiteren oben genannten Farbstoffe. Bei vollständiger Durchführung des zweiten Stadiums des Neublauprozesses entsteht Neublau GB, ein einheitlicher grünblauer Farbstoff. Die zwischen Neublau R u. GB liegenden Nuancen sind bestimmte Gemenge zweier Farbstoffe: des Dimethylphenylammonium-β-naphtoxazinchlorids und des grünblauen Oxazins, das aus dem ersteren durch Kombination mit p-Amidodimethylanilin entsteht. O. N. WITT (**90**. II. 440) nimmt an, daß die Bildung des grünblauen Oxazins durch Eintritt eines 2 Mol. Nitrosodimethylanilins in den Kern des Naphtalinrestes, u. zwar in p-Stellung zu dem N der Oxazingruppe unter gleichzeitigem Auftreten einer Indaminbindung eintrete. — Vf. suchte diese Rk. zu verallgemeinern und ließ zu diesem Zwecke Anilin, p-Toluidin, o-Toluidin, Monoäthylanilin, α- u. β-Naphtylamin auf Neublau R in alkohol. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur drei Tage einw. Es entstanden in allen Fällen grünblaue, in der Nuance wenig verschiedene Farbstoffe von dem Charakter des Neublau GB, welche Vf. nach WITT's Vorgange Cyanamine nennt. Die Cyanamine der primären Basen des Benzols und Naphtalins sind swl. in h. und k. W., ll. in A. etc. Mit konz. Mineralsäuren geben sie braunrote Lsgg., aus denen W. die Farbstoffe unverändert ab-

scheidet. Kräftige Oxydationsmittel färben die Verbb. erst violett u. zers. dieselben schließlich; Reduktionsmittel liefern unbeständige Leukoverbb. Auf der Faser sind die Farbstoffe echt gegen Licht, unecht gegen Alkalien. — Aus dem Verhalten der Cyanaminsalze gegen W. (Dissociation) zieht Vf. den Schluſs, daſs durch Eintritt einer Base in das Mol. des Neublau R die salzbildende Gruppe desselben verändert wird:

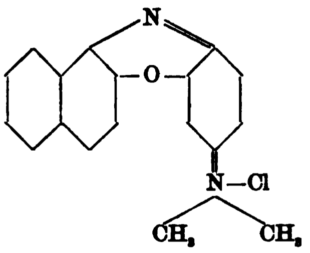


Die Diamine der Benzolreihe liefern mit Neublau R ebenfalls grünblaue, den vorigen sehr ähnliche Farbstoffe, welche sich auf der Faser jedoch weit widerstandsfähiger gegen Alkali zeigen, da sie auſser der salzbildenden Gruppe noch ein NH_2 enthalten. — Aliphatische Amine und NH_3 kondensieren sich mit Neublau R, wenn dieselben in möglichst konz. Zustande und in Ggw. eines O-Überträgers angewendet werden, z. B. von $CuSO_4$, PbO_2 etc. — 1. *Cyanamin des Ammoniaks*, dunkelbraunes Pulver, ll. in k. u. h. W.; Salze beständig in wss. Lsg.; Nuance zwischen Blau und Grünblau. — 2. *Cyanamin des Dimethylanilins*, entsteht durch Einw. von 1 Mol. Neublau R auf 2 Mol. Dimethylammoniumacetat bei Ggw. von 1 Mol. PbO_2:

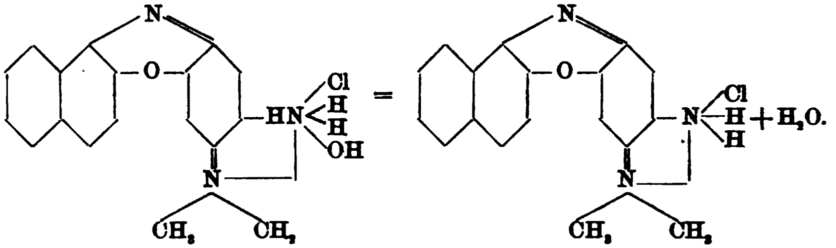
$$C_{10}H_6<{}^{O}_{N}>C_6H_3=N(CH_3)_2CH_3 + N(CH_3)_2H_2C_2H_3O_2 + PbO_2 =$$

 $+ Pb(C_2H_3O)_2 + NH(CH_3)_2 + 2H_2O.$

Hellgrüne Nadeln, ll. in k. u. h. W. mit prachtvoll grünem Farbtone; bildet mit HCl kein Chlorhydrat, sondern ein Chlorid. Wertvollster Cyaninfarbstoff. — 3. *Cyanamin des Diäthylamins*, nach dem $CuSO_4$-Verfahren gewonnen; ähnlich der vorigen Verb. — Die Bildung der Cyanamine erfolgt dadurch, daſs 1. das Cl der Dimethylamidogruppe des Neublau R in Rk. mit den Aminen tritt, daſs 2. gleichzeitig O aufgenommen u. 3. unter Wasserabspaltung innere Kondensation zwischen 1 N- und 1 C-Atom eintritt:



$+ H_2N + O =$



Durch Einführung aromatischer Radikale in NH_3 wird die Basicität der Cyanamine geschwächt, durch Einführung aliphatischer Alkyle aber verstärkt. Cyanamine der aromatischen Amine sind Salze einer quaternär-tertiären Ammoniumbase, Cyanamine aliphatischer Amine Salze einer biquaternären Ammoniumbase. — Das wertvollste Cyanamin, das des Dimethylamins, liefert auf mit Tannin u. Brechweinstein gebeizter Baumwolle schöne, reine, grünblaue, licht- und walkechte Färbungen, läßt sich auch in Pastenform auf Gewebe aufdrucken und wieder wegätzen. Die Farbstoffe sind L. CASELLA u. Co., Frankfurt a. M., patentiert. (ChZ. **15**. 1281—83. 1317—18.) HEFELMANN.

Patente.

Brooke, Simpson und Spiller, Limited und **A. G. Green**, London, *Die Darstellung von neuen Azofarbstoffen.* Farbstoffe, die Baumwolle direkt färben, werden durch Kombinierung von diazotiertem Primulin mit m-Diaminen, Azoderivaten von m-Diaminen z. B. Bismarckbraun und Chrysoidin oder mit α-Naphtylamin erhalten, in welch' letzterem Falle das Prod. wieder diazotiert und mit einem Phenol oder Amin, namentlich mit einem m-Diamin kombiniert wird. Auch kann das m-Diamin diazotiert und mit Primulin kombiniert werden. Ein Baumwolle u. Wolle aus alkalischem Bade rotfärbender Farbstoff wird erhalten, wenn man 25 Pfund Primulin u. 3,5 Pfund Natriumnitrit in 30 Gallonen W. löst, 1,5 Gallonen 33% ig. HCl zu der k. Lsg. fügt und dazu eine Lsg. von Toluylendiamin aus 10 Pfund m-Binitrotoluylen und 20 Pfund Natriumacetat gießt. Der Farbstoff wird nach beendeter Kombination durch Ätznatron in Lsg. gebracht, mit Kochsalz gefällt u. abgepreßt. (EP. 10448. 5/7. 90; JSI. **10**. 633.) BODL.

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von 2-3-Dioxynaphtalin.* Das 2-3-Dioxynaphtalin wird dargestellt, indem man entweder das sog. R-salz direkt mit Ätzalkalien verschmilzt oder das bei diesem Verfahren zunächst als Zwischenprodukt entstehende Natronsalz der Dioxynaphtalinmonosulfosäure bei 280—320° C. der Alkalischmelze unterwirft. Ferner entsteht das 2-3-Dioxynaphtalin beim Erhitzen des Natronsalzes der genannten Dioxynaphtalinmonosulfosäure R für sich oder mit Mineralsäuren unter Druck.

Der F. des schön krystallisierenden Prod. liegt bei 160—161°. Eisenchlorid erzeugt in der wss. Lsg. eine intensive Blaufärbung. Das 2-3-Dioxynaphtalin verleiht den dasselbe enthaltenden Azofarbstoffen den Charakter von Beizenfarbstoffen. (Pbl. **12**. 611. DRP. 57525. 3/8. 90.)

Kern und **Sandoz**, Basel, *Darstellung blauer Farbstoffe aus Prune und Gallaminblau.* Ebenso wie die Anilinverbindung des Gallocyanins und deren Homologe werden auch die Anilin-, o- u. p-Toluidin-, sowie m-Xylidin-Verbindung. des Prune (Patent Nr. 45786) und das Gallaminblau (Patent Nr. 48996) mittels Schwefelsäure in Sulfosäuren übergeführt, welche gut ziehende blaue Farbstoffe für ungebeizte Wolle und Seide, sowie für chromgebeizte Wolle und Baumwolle darstellen. (Pbl. **12**. 611. DRP. 57543. 5/1. 90.)

Schluſs der Redaktion: den 14. Okt. 1891.

Chemisches Central-Blatt.

1891 Band II. **No. 19.** **4. November.**

Apparate.

Eichhorn, *Universalgasometer* (*Gasometer*, *Gebläse*, *Druckpumpe*, *Saugapparat*, *resp. Verdünnungspumpe*). Der Apparat (Fig. 72) besteht aus einem cylindrischen Gefäſse von starkem Zinkblech mit Wasserstandszeiger *W* (Literskala) und Quecksilbermanometer *M* (Zentimetereinteilung). Unten sitzt ein eigentümlich konstruierter Hahn *H* mit den Röhren *A* (angeschlossen an die Wasserleitung oder den 1—1,5 m höher gelegenen Wasserbehälter), *E* (Abfluſsrohr des W.), *D* (Gasleitungsrohr). Der Apparat ist transportabel (s. Handhaben), findet aber am besten einen festen Platz auf einem Tischchen (Modell *A*). Die Kurbel ermöglicht folgende fünf Hahnstellungen, welche durch einen Zeiger auf dem mit deutlichen Aufschriften versehenen Zifferblatt leicht einzustellen sind:

Hahnstellung	a.	Wasser	—	Gas	—
„	b.	„	ein	„	—
„	c.	„	ein	„	aus
„	d.	„	—	„	aus oder ein
„	e.	„	aus	„	ein.

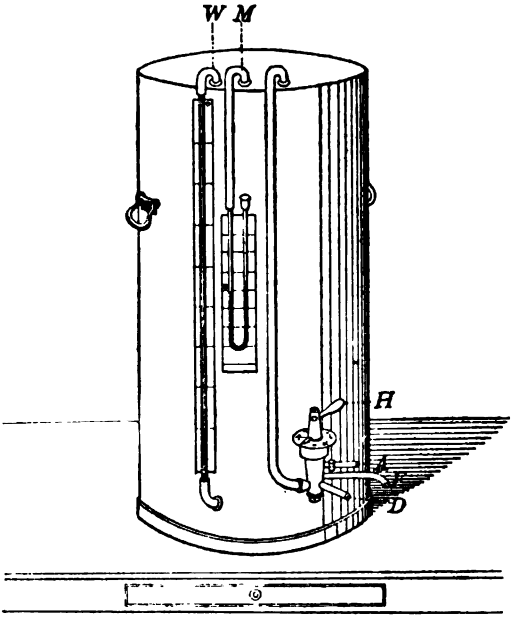


Fig. 72.

NB. „—“ bedeutet: Wasser u. Gas sind abgeschlossen; „ein“ bedeutet W. strömt in den Hohlraum ein etc. Man kann von einer der weiterhin angegebenen Verwendungsarten zu einer anderen durch Drehung der Kurbel um etwa 72° ohne die geringste Unbequemlichkeit übergehen. Bei Modell *B* ist der Hahngriff mit Zifferblatt oben oder in mittlerer Höhe (Apparat auf dem Fuſsboden stehend). Bei Modell *C* befindet sich der Hahn getrennt vom Gasometer auf dem Experimentiertisch. — *Verwendung*: 1. *Als gewöhnlicher Gasometer*: Man füllt in Hahnstellung *c* das Gefäſs mit W., verbindet in Hahnstellung *a D* mit dem Gasentwicklungsrohr, füllt dann in Hahnstellung *e* den Behälter mit Gas. Der Wasserabfluſs wird durch eine geringe Drehung des Hahns nach *a* vermindert und der Druck durch das Manometer stets angezeigt. Der Abschluſs von W. u. Gas wird durch Hahnstellung *a* bewirkt. In Hahnstellung *c* wird

das Gas zum Gebrauch herausgedrückt, wobei durch geringes Drehen von *c* nach *d* eine Regulierung des Wasserzuflusses und daher auch des Gasstromes erfolgt. In Hahnstellung *e* fliefst das Wasser aus dem Apparate. Bei allen diesen Operationen fliefst kein Tropfen W. daneben, alles wird durch einfache Kurbeldrehungen gemacht. — 2. *Als Gebläse*: Das Gas wird in Hahnstellung *c* durch den Wasserdruck ausgetrieben u. wird benutzt: a. als *Leuchtgasluftgebläse*: Bei 100 l Inhalt ist die Dauer des Gebläses 25—30 Minuten, da der Verbrauch eines Gebläsehahnes pro Minute $3^1/_2$—4 l Luft beträgt. Diese Zeit reicht für die allermeisten Verwendungen zu physikalischen u. chemischen Zwecken. In Pausen läfst man das W. in Hahnstellung *e* wieder ab. Dieses Gebläse versagt niemals, so lange noch ein Minimum von Wasserdruck (1,5 cm Quecksilber = ca. 20 cm Wassersäule) vorhanden ist; b. als *Kalklicht*: Der mit Sauerstoff gefüllte Apparat dient auf Stunden zum Betriebe des

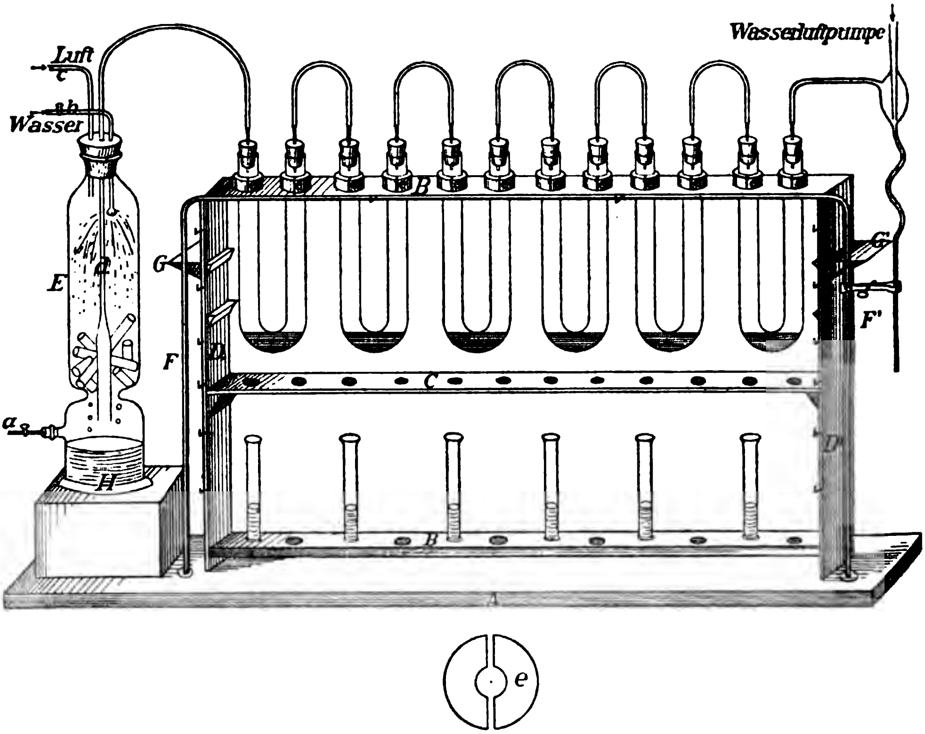


Fig. 73.

Drumond'schen Kalklichtes (Leuchtgassauerstoff oder Alkoholsauerstoff); das Leuchtgas wird direkt der Leitung entnommen. Der nötige Druck = 1,2 cm Hg = 27 cm W. Bei fehlender Wasserleitung ist daher ein über dem Gasraum 50—100 cm höher gelegenes Wasserreservoir anzulegen. Sauerstoffverbrauch pro Minute = 0,45 l, daher bei 100 l Inhalt Dauer des Lichtes nahezu 4 Stunden. — Der Apparat ist besonders Photographen zu empfehlen; c. zu chemischen Verss.; d. zur Anstellung der Tyndall'schen Verss. mit fufshohen, sensitiven Flammen (Gasometer mit Leuchtgas gefüllt); d. zum Anblasen von Orgelpfeifen. — 3. Als *Druckpumpe*: In Hahnstellung kommt das Gas im Behälter unter Druck, welcher durch anschliefsende Röhren in Hahnstellung *c* oder *d* auf jeden Hohlraum übertragen wird. — 4. Als *Saugapparat*

u. *Verdünnungspumpe*: Der mit W. gefüllte Apparat saugt in Hahnstellung *e* durch *D* Gas ein (Anwendung z. B. beim beschleunigten Filtrieren). Langsames Saugen wird durch geringe Hahndrehung nach *a* zu, starkes Saugen durch Führen des W.-abflufsrohres — der Ansatz an *E* — tief unter das Niveau von *H* bewirkt. — Der von Geh. Hofrat Prof. Dr. R. Fresenius geprüfte u. empfohlene Apparat wird bezogen durch Dr. Eichhorn, Lüneburg (Hannover). Der Preis stellt sich bei 60, 85, 100, 120 l Inhalt für Modell *A* auf 72, 75, 78, 82 M, für Modell *B* 4—6 M höher. — (ZA. **30.** 4. Heft. 446—50. Lüneburg. [Hannover.]) Wachter.

A. Lübbert, *Ein Vorlesungsapparat zur Darstellung von Ozon.* Zur Demonstration der Ozonbildung vermittels langsamer Oxydation von Phosphor empfiehlt Vf. nachstehenden App. (Fig. 73 S. 786), welcher gestattet, selbst mit beträchtlichen Mengen von P gefahrlos zu operieren. — Turm *H* trägt in der unteren Abteilung den Hahn *a*. Durch den Kork der weiten oberen Öffnung geht das Brauserohr (zur Befeuchtung des P) *b*, das Luftzuführungsrohr *c* und das sich nach unten stark erweiternde und durch die Einschnürung des Turmes bis in die untere Abteilung reichende Ableitungsrohr *d*. Giebt man in *H* einige P-Stangen, setzt nun den armierten Kork auf u. giebt bei geschlossenem Hahn *a* durch die Brause W., so wird der P ganz unter W. gesetzt, u. der Apparat ist für die Dauer beschickt. Vor der Benutzung läfst man das W. durch *a* bis zum Niveau des Tubus abfliefsen. Saugt man jetzt durch die Luftpumpe Luft an, so streicht diese, bei *c* eintretend, über den feuchten P, ehe sie, durch *d* abgesaugt, auf die in den U-Röhren befindlichen Reagenzien einwirken kann. *ee* sind Korkfütterungen für die U-Röhren; in den mit Kork gefütterten Löchern des Holzklotzes *B* sind Reagensröhrchen mit den obigen U-Röhren entsprechenden Reagenzien aufgestellt. — Das verwendete Stativ dient auch noch zu mancherlei anderen Zwecken. Die Leiste *C* ist verstellbar; die am Stativ befestigten Eisenstangen *F* u. F_1 ermöglichen die Anbringung von Ringen u. Klemmen u. auf den Konsolen *G* u. G_1 können Waschflaschen, in die Haken der drei Leisten *D* endlich Absorptions- u. Kühlrohre horizontal oder schräg gelegt angebracht werden. (PCH. **32.** 550—52. Dresden. Hyg. Lab. d. Albertstadt.) Hefelmann.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Henry C. Jenkins, *Notiz über die Elektrolyse von Legierungen.* Bei der Elektrolyse gelöster Körper befinden sich die Moleküle der der Elektrolyse unterworfenen Substanz in einem isolierenden Medium u. ein jedes behält seine Ladung so lange, bis es ein zweites Molekül von verschiedenem Potential trifft. Geschmolzene Metalle aber sind auch im reinsten Zustande gute Leiter der Elektrizität, sie bilden also kein isolierendes Medium u. deshalb gelingt es nicht, geschmolzene Legierungen durch Elektrolyse in ihre Komponenten zu zerlegen. (British Assoc. Cardiff Meet. 1891. Sect. B; ChN. **64.** 157.) Bodländer.

J. Traube, *Über die Kapillaritätskonstanten organischer Stoffe in wässerigen Lösungen.* Es wurden solche wss. Lsgg. organischer Stoffe untersucht, die aliquote Teile von Grammmolekülen im Liter enthielten, u. durch Abzug der gefundenen Kapillaritätskonstanten der Lsg. von den Kapillaritätskonstanten des W. wurden Konstanten gewonnen, die den Einflufs zeigten, den die gelösten Moleküle ihrer Qualität, Zahl u. Gröfse nach auf die Kapillarität ausüben. Zur Unters. gelangten Lsgg. von Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Isovaleriansäure, Methylalkohol, Äthylalkohol, Propylalkohol, Isopropylalkohol, Isobutylalkohol, Isoamylalkohol, Methylacetat, Propylformiat, Äthylacetat, Methylpropionat, Propylacetat, Äthylpropionat, Propylpropionat, Allylacetat, Allylalkohol, Allylamin, Propylamin, Butylaldehyd, Oxyisobuttersäure, Aceton, Dimethyläthylcarbinol, Paraldehyd,

Äthylenalkohol, Acetamid, Oxalsäure, Methyloxalat, Malonsäure, Bernsteinsäure, Maleïnsäure, Fumarsäure, Asparaginsäure, Äpfelsäure u. Weinsäure.

Nur bei den Lsgg. von Acetamid, Äthylenalkohol u. der Körper der Oxalsäure war wie bei den anorganischen Salzen eine Proportionalität zwischen Konzentration u. Kapillarität bei gröfseren Konzentrationen zu erkennen, bei den übrigen Stoffen mufste die Verd. erheblich gesteigert werden, damit das Prod. aus der Verd. u. der Kapillaritätskonstante annähernd konstant wurde. Der Vf. schliefst daraus, dafs die Dissociation bei den Salzen u. den zuerst genannten Stoffen schon in gröfseren Konzentrationen ihren Endwert erreiche, bei den meisten organischen Stoffen aber erst in sehr grofsen Verdünnungen. Da man nun nicht annehmen könne, dafs organische Moleküle in ihre Atome oder Radikale zerfallen, müsse man einen Zerfall von komplexen Molekülen in einfachere nach des Vfs. Associationshypothese zur Erklärung dieser Erscheinungen heranziehen.

Die konstanten Endwerte der Molekularkohäsionen — als solche bezeichnet der Vf. die Prodd. aus Verdünnung u. Kapillaritätskonstante — verhalten sich in homologen Reihen wie $1:3:3^2:3^3$ etc. Dieser sich aus den Versuchsergebnissen ergebende Satz erfährt eine Erweiterung, wenn man die Konzentrationen der isokapillaren Lsgg. der verschiedenen Körper vergleicht, d. h. derjenigen, die gleiche Molekularkohäsion zeigen. Es ist nämlich in homologen Reihen kapillar aktiver Stoffe — die Salze, die Oxalsäure etc. beeinflussen die Kapillarität des W. wenig, sind kapillar inaktiv — das Verhältnis der Molekülzahlen, welche gleichen Druck auf die Flächeneinheit ausüben, von der Anzahl der aufgelösten Moleküle nahezu unabhängig u. konstant. In isokapillaren Lsgg. verhalten sich bei einem Unterschiede von nCH_2 die relativen Molekülzahlen des gelösten Körpers wie $1:3^n$. Aus dem ersten Satze ergiebt sich unter Zugrundelegung der Associationshypothese, dafs in isokapillaren Lsgg. verschiedener Stoffe das Verhältnis der komplexen Moleküle gleich dem der einfachen ist. Ferner ergiebt sich aus den mitgeteilten Zahlen und Annahmen, dafs die Association der Moleküle proportional der Zahl der gelösten Moleküle wächst. Isomere Fettsäureester u. Fettsäuren haben fast gleiche Kapillaritätskonstanten. In isokapillaren Lsgg. verschiedener Propyl- u. Allylverbb. — Allylacetat u. Propylacetat, Allylalkohol u. Propylalkohol, Allylamin u. Propylamin — stehen die Molekülzahlen der Propyl- zu denen der Allylverbb. im Verhältnis 1 : 2. Sonstige Beziehungen zwischen Kapillarität u. Zusammensetzung, bezw. Konstitution sind wohl angedeutet; doch lassen die bisherigen Versuchsergebnisse noch keine sicheren Schlüsse zu. (A. **265**. 27—55.) BODLÄNDER.

O. Neuberg, *Die Dampfdichte des Chlorammoniums*. Mit dem **91**. I. 773 beschriebenen Gasvolumeter hat Vf. unter Verwendung grofser (500 ccm) Verdampfungsbirnen u. Diphenylaminheizung in NH_3-Gas bei 60 mm Druck DD. des NH_4Cl zu 1,68 u. 1,71 gefunden. Die Dissociation des Salzes war also hier sehr gering, die berechnete DD. ist 1,85. (B. **24**. 2543—44. 21/9. [18/7.] Zürich. Techn.-chem. Lab. d. Polyt.) WAGNER.

Reinh. Blochmann u. **Rudolf Blochmann**, *Vorlesungsversuch zum Nachweis der Dissociation des Salmiaks*. Ein Röhrchen von 12—15 cm Länge, 8—9 mm innerer Weite u. 1—1,5 mm Wandstärke, unten geschlossen, oben glatt abgesprengt, wird vertikal befestigt und durch ein übergeschobenes durchlöchertes Drahtnetz von 10 cm im Quadrat die Wirkung der Wärme vom oberen Teile möglichst abgehalten. Man erhitzt mit voller Bunsenflamme, so dafs die Spitze der inneren Verbrennungszone in einer Ebene neben dem Boden der Röhre liegt. Bringt man nun etwa 50 mg Salmiak in das Rohr u. bedeckt es durch feuchtes rotes Lackmuspapier, so wird dies blau, ebenso ein zweites u. auch drittes. Tritt keine Bläuung mehr ein, so wird ein blaues Papier gerötet, was öfters wiederholt werden kann. (B. **24**. 2765—66. 21/9. [14/8.] Königsberg i. Pr.) WAGNER.

Anorganische Chemie.

Douglas Carnegie, *Vorläufige Notiz über Traube's Schwefeltetroxyd.* M. TRAUBE hat (**91.** II. 147) festgestellt, daſs in dem durch Elektrolyse 40%ige H_2SO_4 an der Anode entstehenden Superoxyd das Verhältnis von disponiblem O zu SO_3 1 : 5 sei. Der Vf. glaubt, daſs dadurch noch nicht der sichere Beweis erbracht sei, daſs auch wirklich die Verb. die Formel SO_4 besitze; es sei möglich, daſs ihr die Formel $S_2O_7.H_2O_2$ zukomme. Daſs die Bestimmung des disponiblen Sauerstoffs in der durch Kalilauge neutralisierten Lsg. des Hyperoxyds mittels Jodkalium und die durch Zusatz von Ferrosulfat keine übereinstimmenden Werte geben, will der Vf. nicht dadurch erklären, daſs ein Teil des Jods durch das Kaliumbicarbonat gebunden worden sei, da Lsgg. von Bicarbonat ohne Einfluſs auf Jod sind. Daſs die jodometrische Bestimmung zu niedrige Werte ergab, führt der Vf. auf einen Gehalt auch des reinsten käuflichen Jodkaliums an Ätzkali zurück und darauf, daſs das im Superoxyd nach seiner Annahme enthaltene H_2O_2 nicht völlig sich mit KJ in KOH und Jod umsetze. Versuche über das Schwefelsuperoryd stellte der Vf. in Aussicht. (Die Angriffe des Vfs. gegen die Ausführungen von TRAUBE sind in einem hämischen Tone gehalten, der auch dann nicht gerechtfertigt gewesen wäre, wenn sie sich auf genügende Sachkenntnis gestützt hätten. Eine solche aber geht dem Vf. vollkommen ab, sonst hätte er wissen müssen, daſs TRAUBE die Umwandlung des Schwefelsuperoxyds in Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd auf das genaueste untersucht hat und in der Rk. mit Permanganat, welche durch H_2O_2 entfärbt, durch SO_4 nicht verändert wird, ein Mittel angab, um die kleinsten Mengen von H_2O_2 neben SO_4 sicher nachzuweisen. Ein Gemisch von S_2O_7 mit H_2O_2 ist von M. TRAUBE sicher nicht für reines Schwefelsuperoxyd angesehen worden. Die Untersuchungen der Zus. eines so leicht zersetzlichen Körpers, wie es das Schwefelsuperoxyd ist, bieten natürlich groſse Schwierigkeiten; wenn trotzdem durch M. TRAUBE Resultate erhalten wurden, die für das Verhältnis O : SO_3 statt des berechneten Wertes 1 : 5 Werte ergeben, die von 1 : 4,3 (in einem Falle) bis 1 : 5,14 schwanken und sich in der groſsen Mehrzahl sehr dem Werte 1 : 5 annähern, so ist die von TRAUBE vorgeschlagene Formel als dadurch sicher bewiesen anzusehen. Es bleibt abzuwarten, ob der Vf. bei den in Aussicht gestellten eigenen Versuchen eine gröſsere Genauigkeit erreichen und Fehler von 2,8%, die er M. TRAUBE noch zum Vorwurf macht, selbst vermeiden wird. Ref.) (ChN. **64.** 158—59.) BODLÄNDER.

Feit und **Kubierschky**, *Darstellung von Bromwasserstoffsäure.* Zu 100 g grob gepulvertem KBr werden 150 ccm H_2SO_4 (D. 1,41) in einer Retorte zugefügt und das Gemisch der Destillation mit eingesenktem Thermometer unterworfen. Bei 126° fängt die Mischung an zu sd. Man erhitzt bis zu 150°, bei welcher Temperatur die Hauptmenge der HBr übergeht. Bei weiterem Erhitzen steigt die Temperatur rasch auf 200°, wobei Spuren SO_2 übergehen. Alsdann bricht man die Destillation ab. Durch nochmalige Destillation des Destillates bei 126° entfernt man die Spuren SO_2 und erhält eine konzentriertere Säure (D. 1,49) von 48% HBr, welche frei von SO_2, H_2SO_4 und Br ist. 150 g KBr liefern ca. 200 g dieser Säure. — Für medizinische Zwecke verdünne man die Säure bis auf 25% HBr entspr. D. 1,38. (JAnv.; PZtg. **36.** 614.) HEFELMANN.

J. Mai, *Über Schwefelphosphorverbindungen.* Destilliert man die durch Zusammenschmelzen von Schwefelblumen und rotem Phosphor in dem für die Verb. P_3S_6 berechneten Verhältnis erhaltene M. bei gewöhnlichem Druck, so erhält man drei Fraktionen, deren erste vielleicht die Zus. P_4S_3 hat, während die beiden anderen eine Mischung aus gleichen Teilen P_3S_6 und P_2S_5 zu enthalten scheinen; die DD. ist 332,6—334, während für P_3S_6 285 und für P_2S_5 222 der berechnete Wert ist.

Bei Dest. im Vakuum ging alles bei 335—340° über, das Destillat hatte fast genau die Zus. P_3S_6. Wurde eine Mischung von Phosphor und Schwefel in dem der Formel P_3S_6 entsprechenden Verhältnis im Vacuum destilliert, so entstand eine halbfeste harzige M., die aber durch CS_2 in einem darin l. und einen unl. Bestandteil zerlegt werden konnte. Letzterer wurde in geruchlosen, fast farblosen durchsichtigen Krystallen der Zus. P_4S_7 erhalten, stellt also ein bisher nicht bekanntes Phosphorsulfid dar. In CS_2 gelöst bleibt ein Körper, der vielleicht ein Gemisch von P_4S_3 mit P_4S_6 oder P_4S_7 ist. Durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Phosphor in den Verhältnissen 1 : 1, 4 : 5, 2 : 3 entstehen immer Gemische verschiedener Verbb. (A. **265**. 192—208. Heidelberg. Univ.-Lab.) BODLÄNDER.

C. Rammelsberg, *Über einige Salze der Unterphosphorsäure.* Beim Vermischen der Lsgg. von Chlorlithium mit normalem Natriumhypophat entsteht ein krystallinischer Nd. der Zus. $2Li_2PO_3 + 7H_2O$, der sich in 120 Teilen W. l. und aus der mit Essigsäure versetzten Lsg. in glänzenden Krystallen der gleichen Zus. ausscheidet. Es verliert 5 Mol. W. bei 120°, ein sechstes bei 200°. Auch beim Versetzen einer Lsg. von freier Unterphosphorsäure mit so viel Li_2CO_3, daſs die Fl. noch stark sauer reagiert, scheidet es sich aus und aus der Mutterlauge davon das saure Salz $HLiPO_3 + H_2O$ in hygroskopischen Krystallen.

Neutralisiert man eine h. Lsg. von Unterphosphorsäure mit Thalliumcarbonat, so scheidet sich das neutrale Salz Tl_2PO_3 in seidenglänzenden, feinen Nadeln, aus und neutralisiert man nur zur Hälfte, so entsteht das saure Salz $2HTlPO_3 + Tl_2PO_3$ in kleinen, starkglänzenden Krystallen. Das normale Barytsalz wird aus der Lsg. in Säuren durch NH_3 unverändert von der Zus. $BaPO_3$ gefällt und enthält, über H_2SO_4 getrocknet, noch 1,62% W., das saure Salz krystallisiert aus der Lsg. des neutralen in HCl, hat die Zus. $H_2BaP_2O_6 + 2H_2O$ und verliert das gesamte W. bei 200°. Normales Natronsalz fällt aus der Lsg. von $MgSO_4$ unterphosphorsaure Magnesia als fein krystallinisches, swl. Pulver von der Zus. $MgPO_3 + 6H_2O$; erhitzt man es mit Essigsäure und etwas HCl, so l. es sich, und die Lsg. giebt beim Einengen undeutliche Krystalle der Zus. $MgPO_3 + 12H_2O$, welche bei 200° die Hälfte des W. verlieren. Ein saures Magnesiumsalz scheint nicht zu existieren. Heiſse Lsgg. von Berylliumsulfat geben, mit normalem Natronsalz versetzt, Ndd. von unterphosphorsaurer Beryllerde, $2BePO_3 + 3H_2O$, welche bei 230—250° etwa die Hälfte des W. verlieren.

Wasserfreie neutrale Hypophosphate verwandeln sich beim Erhitzen ohne Gewichtsveränderung in ein Gemenge von Pyrophosphat und Phosphormetall nach der Gleichung:

$$7R^{II}PO_3 = 3R^{II}_2P_2O_7 + R^{II}P.$$

Dies wurde durch einen mit dem wasserfreien Silbersalz, Ag_2PO_3, angestellten Versuche bestätigt; die bei 200° getrockneten Blei- und Barytsalze halten noch etwas W. zurück und geben infolge dessen Spuren von Phosphor und Phosphorwasserstoff beim Erhitzen ab. (M. Berl **1891**. 369—76 [16/3.*].) BODLÄNDER.

Th. Wilm, *Über Fünffach-Schwefelantimon.* Goldschwefel oder Fünffach-Schwefelantimon in Präparaten verschiedener Herkunft liefert bei der Vulkanisation von Kautschuk und Gummi häufig bei demselben Material und unter sonst gleichen Bedingungen sehr verschiedene Resultate. So giebt das eine Präparat beständig die homogene rote Färbung, während ein anderes oft oder immer ein fehlerhaftes z. B. schwarzwerdendes Prod. liefert. Die vom Vf. hinsichtlich solcher zweier technischer Goldschwefel (aus deutschen Fabriken) und des eigentlichen Fünffach-Schwefelantimons angestellten Verss. ergaben im wesentlichen folgende Resultate: 1. Sämtliche auf verschiedene Weise und aus verschiedenen Antimonpräparaten (aus frisch bereitetem krystallisierten SCHLIPPE'schem Salze, aus käuflichem sog. Kalium

stibicum pur. cryst., aus käufl. Liquor stibii chlorati, aus käufl. Antimonpentachlorid) dargestellten Antimonpentasulfide, sowie die technischen Goldschwefel (soweit untersucht) haben mehr oder weniger genau die Zus. Sb_2S_5. 2. Bei der Fällung von Sb_2S_5 durch H_2S aus sauren Lsgg. mengt sich dem Nd. wenig oder gar kein Schwefel bei, und geschieht dieses eher in geringem Grade bei der Fällung des Sulfids durch Säuren aus der Lsg. eines Antimonsulfosalzes. 3. Je nach den Bedingungen, unter welchen, und je nach dem Materiale, aus welchem Antimonpentasulfid gewonnen wird, ist das Verhalten desselben gegen Schwefelkohlenstoff verschieden. Durch letzteren läfst sich dem Antimonpentasulfid so viel Schwefel entziehen, dafs in vielen Fällen fast reines Trisulfid, in selteneren Fällen eine Verb. Sb_2S_4 oder eine solche mit noch weniger Schwefel, als dem Trisulfid entspricht, zurückbleiben. Das Minimum und Maximum an extrahierbarem Schwefel betrug 3,5 °/₀ und 13,8 °/₀. Frisch gefälltes, noch ganz feuchtes Antimonpentasulfid verliert beim Behandeln mit k. CS_2 schon einen Teil S, so dafs die Bestimmung des Antimons als Antimonpentasulfid, das vorher mit CS_2 gewaschen wurde, nicht zulässig erscheint. 4. Alle untersuchten Antimonpentasulfide waren beim Trocknen auf 110° und etwas höher nicht beständig und unterlagen unter Gewichtsverlust einem Oxydationsprozesse. 5. Obiges verschiedenes Verhalten des Antimonpentasulfids gegenüber Schwefelkohlenstoff erklärt sich vielleicht durch die Annahme, dafs in dieser Verb. entweder der chemische Charakter zweier Schwefelatome ein ungleicher, und ihre Bindungsweise eine verschiedene ist, oder dafs ein Teil des Schwefels sich in einer in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Modifikation vorfindet. — Die Bestimmung des Gesamtschwefelgehaltes geschah durch Oxydation mit rauch. Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr nach Carius etc. Die Extraktion mit CS_2 wurde bei grofsen Substanzmengen (5 g) im Soxhlet'schen Apparat durchgeführt (Dauer 2—3 Std.); bei kleinen Mengen (0,5 bis 1 g) geschah dieselbe durch Kochen über Dampf und unter fortwährendem Umschwenken in einem kleinen Erlenmeyer'schen Kölbchen (lose verkorkt) mit je 10—15 ccm CS_2 in 2—3-mal erfolgender Operation. (ZA. **30**. 4. Heft. 428—46. April. St. Petersburg. Chem. Lab. d. K. Nikolai-Ingenieur-Akad.) Wachter.

Karl Seubert und **W. Pollard**, *Über Schmelzpunkt und Krystallform des Aluminiumchlorids.* Die bekannten FF. für die Halogenverbb. des Aluminiumchlorids 190°, Bromid 90°, bezw. 93°, Jodid 185°, bezw. 125°, zeigen eine Ausnahme von der Regel, insofern der F. des Bromids nicht zwischen dem des Chlorids und Jodids liegt. Eine Kontrolle des F. zunächst beim Chlorid ergab F. 193—194°, nachdem die Substanz schon bei 175—179° siedet und in hemimorphen, hexagonalen Pyramiden (nach Wülfing) sublimiert. Zur Darst. des reinen Chlorids, besonders der Krystalle erhitzt man Aluminium im HCl-Gasstrom in schwer schmelzbaren Röhren, welche in passenden Abständen behufs späteren Zuschmelzens verjüngt sind. Eine so gewonnene Röhre wird im Schiefsofen auf 200° erhitzt, wobei Sublimation und Krystallbild. eintritt. Natürlich mufs das HCl-Gas völlig trocken sein (vergl. Nilson und Pettersson ZP. **1**, 459). (B. **24**. 2575—78. 21/9. Tübingen. Univ.-Lab.) Wagner.

Ludwig Haitinger, *Die Emissionsspektra des Neodym- und Praseodymoxyds und neodymhaltende Leuchtsteine.* Fast alle Körper emittieren bei Glühhitze Licht, dessen Spektrum kontinuierlich ist. Bahr und Bunsen haben aber gefunden, dafs Erbin- und Didymerde hiervon eine Ausnahme machen und vorzugsweise Licht jener Wellenlängen emittieren, welches beim Durchgange durch Lsgg. vorzugsweise absorbiert wird. Auer v. Welsbach hat später (**85**. 774) das Didym in Praseodidym und Neodidym zerlegt und gefunden, dafs nur dem letzteren ein diskontinuierliches Emissionsspektrum entspricht. Die Zeichnung desselben stimmt im wesentlichen mit derjenigen Bunsen's überein, zeigt aber noch eine schwächere Bande im Rot. Vf. beschreibt nunmehr das Verhalten einer neodymhaltigen Thonerde. Die

beiden Hauptbanden im Gelb und Grün stimmen genau mit BUNSEN's Zeichnung, es treten noch zwei schwächere im Rot und Blau und eine ganz schmale im äufsersten Rot hinzu. Bemerkenswert ist, dafs Thonerde, die nur 1°/₀ Neodymoxyd enthält, schon deutlich dieselben Streifen erkennen läfst. Neodymoxyd für sich giebt dieselben nur sehr undeutlich und noch undeutlicher, wenn es vorher lange in der Flamme geglüht worden ist. Auch beim Glühen inniger Mischungen von Neodymoxyd mit anderen Oxyden, z. B. MgO, treten wieder deutlich diskontinuierliche Spektren auf. In diesem Falle erscheinen die hellen Banden etwas gegen Rot hin verschoben. Auch Praseodymoxyd, das für sich kein Emissionsspektrum giebt, zeigt ein solches, wenn es in inniger Mischung mit Thonerde geglüht wird. Zur Wahrnehmung diskontinuierlicher Spektra ist also sowohl beim Praseodym- als beim Neodymoxyd die Gegenwart fremder Oxyde günstig oder notwendig. Bekanntlich sind die Emissionsspektra die Umkehrung der Absorptionsspektra, und es ist interessant zu sehen, dafs die stark geglühten Oxydgemische Absorptionsspektra zeigen, die, wie ihre Emissionsspektra, ähnlich aber nicht völlig gleich sind. Neodymaluminiumoxyd zeigt im reflektierten Tageslicht ein aus mehreren feinen Linien bestehendes dunkles Band, dessen Begrenzung gegen Rot hin mit der D-Linie zusammenfällt. Neodymmagnesiumoxyd zeigt ein ganz ähnliches Band auf der entgegengesetzten Seite der D-Linie, also gegen Rot hin verschoben. Leider sind die Absorptionsspektra dieser Körper nur schwer zu beobachten. Vergleicht man das Emissionsspektrum des glühenden Neodymaluminiumoxyds mit dem Absorptionsspektrum einer konz. Lsg. von Neodymammonnitrat, so sieht man, dafs es nicht die Umkehrung jenes darstellt.

Zur Gewinnung neodymhaltender Leuchtsteine wurde Vf. angeregt durch die Unters. von KLATT und LENARD, welche nachweisen, dafs das von Leuchtsteinen emittierte Licht nur abhängig ist von der Natur einer ganz geringen Menge gewisser in ihnen enthaltener Metalle. Zur Darst. von Leuchtsteinen ist Vf. genau dem von KLATT und LENARD gezeigten Wege gefolgt unter Anwendung von $^{3}/_{10000}$—$^{7}/_{10000}$ Neodymoxyd vom Gewicht des angewandten Kalkes. Der erhaltene Leuchtstein zeigt nach Bestrahlung im Sonnenlichte eine mäfsig intensive, rosa bis gelbe Phosphoreszenz, die durch gelindes Erwärmen sehr lebhaft wird. Im Spektrum des Phosphoreszenzlichtes kann man aufser einer Aufhellung im brechbaren Teile drei gut begrenzte Banden unterscheiden, von denen die rote und gelbe in ihrer Lage genau übereinstimmen mit den dunklen Banden eines Absorptionsspektrums ganz konz. Lsg. von Neodymsalzen in langer Schicht. (MCh. **12**. 362—67. Juli. Wien. Chem. Lab. von LIEBEN.) SACHSSE.

C. M. Thompson, *Über Didym aus verschiedenen Quellen.* Der Vf. hat Didym aus Yttrotitanit von Arendal, aus Gadolinit von Hitterve, aus Orthit und Monazit dargestellt, aber bei allen Darstellungen immer nur einfache Didymspektren erhalten, ohne die von KRÜSS u. KIESEWETTER beobachtete Verschiedenheit in den Spektren der Erde von verschiedener Herkunft. Die Möglichkeit geringer Verschiedenheiten, die erst durch genaue Messungen festzustellen sei, gesteht der Vf. selbst zu, u. ebenso dafs seinen negativen Resultaten keine entscheidende Bedeutung zukommt. (British Assoc. Cardiff Meet. 1891. Sect. B.; ChN. **64**. 167.) BODLÄNDER.

G. Vortmann, *Kobaltdioxyd.* Bei der Einw. von unterchlorig- u. unterbromigsauren Alkalien, ferner von Jod und Kalilauge auf Kobaltoxydulsalze erhält man dunkle Ndd., welche nach verschiedenen Beobachtungen reicher an O sind als das Kobaltsesquioxyd (vgl. **89**. I. 706). Vff. bestätigt diese Befunde. Die Lösung von reinem Kobaltsulfat wurde mit einer gemessenen Menge zehntelnormaler Jodlösung, hierauf mit reiner Natronlauge versetzt u. gelinde erwärmt. Zum Schlusse des Vers. wurde der Überschufs des zugesetzten Jodes durch Titrieren mit Natriumthiosulfatlsg.

ermittelt. Nach den Ergebnissen dieser Verss. enthält das gefällte dunkle Oxyd immer mehr O als der Formel Co_2O_3 entspricht, bei den meisten Versuchen auf 10 Atome Co 17 Atome O, bei anderen aber auch mehr, bis zu 20 Atome O, so daſs an der Existenz eines Kobaltdioxydes, CoO_2, kaum mehr gezweifelt werden kann. (B. **24**. 2744—49. 21/9. Aachen.) SACHSSE.

M. Carey Lea, *Notiz über allotropisches Silber.* (Forts. zu **91**. II. 152.) Die intermediären krystallinischen Formen, sowohl des gelben als des blauen allotropen Silbers sind identisch und beide *gelb*. Allotropes blaues Silber kann in allotropes gelbes Silber übergeführt werden, und ebenso gelingt die umgekehrte Umwandlung. Eine durch Vermischen von Natronlauge u. Dextrin mit Silbernitrat hergestellte Lsg. enthält blaues allotropes Silber, welches beim Stehen der Lsg. ausfällt; auch durch Eintragen von 100 ccm dieser Lsg. in 100 ccm W., dem 3 ccm H_2SO_4 zugesetzt sind, wird die blaue Modifikation ausgefällt. Wenn aber das W. 4—6 ccm H_2SO_4 enthält, so ist die Oberflächenfarbe des Silbers grün bis grüngelb, u. sie ist gelb, wenn das W. $7^1/_2$ ccm H_2SO_4 enthält. Dagegen bildet eine Mischung verd. Lsgg. von Ferrosulfat u. Rochellesalz einerseits u. Silbernitrat u. Rochellesalz andererseits die gelbe Modifikation, sie bildet aber die blaue Modifikation, wenn man einer der beiden Ausgangslösungen etwas Natronlauge zusetzt. Säuren begünstigen also die Bildung der gelben, Alkalien die der blauen Modifikation; doch können beide Modifikationen aus neutralen Lsgg. sich bilden, indem z. B. Ferrotartrat u. Silbertartrat die goldfarbene, Ferrocitrat u. Silbercitrat die blaue Modifikation erzeugen.

Ggw. von organischen Substanzen ist zur Bildung einer der allotropen Modifikationen nicht nötig; auch durch Natriumhypophosphit wird auf Zusatz von Phosphorsäure aus einer Silbernitratlösung blaues allotropes Silber gebildet, das aber wegen der Gegenwart anorganischer Säuren sich schnell in gewöhnliches Silber verwandelt.

Das *Licht* verwandelt das blaue allotrope Silber in die krystallinische Zwischenform unter Verminderung der Empfindlichkeit desselben gegen Reagenzien; es geht aber der Bildung der Zwischenform eine Periode der Steigerung der Empfindlichkeit voran, wie folgender Versuch ergiebt. Eine Haut von blauem Silber wird zum Teil durch Bedecken mit Papier u. Stanniol ganz gegen die Einw. des Lichtes geschützt, ein anderer Teil wird mit durchscheinendem Papier bedeckt u. ein dritter Teil unbedeckt gelassen. Exponiert man das Ganze 4—5 Stdn. intensivem Sonnenschein u. behandelt dann die Haut mit verd. Ferricyankaliumlsg., so wird der gar nicht bedeckte Teil nicht angegriffen, der mit dem durchscheinenden Papier bedeckte sehr schnell, der ganz verdunkelte langsam. Ein ähnliches Verhalten zeigt auch Bromsilber, welches durch zu starke Belichtung minder empfindlich gegen Reduktionsmittel wird (Solarisation).

Unterbricht man den Reduktionsvorgang in solchen Lsgg., in denen allotropes Silber entsteht, vor seiner Beendigung durch Zusatz von HCl, so fällt ein brauner Nd. aus *Subchlorid* u. *Protochlorid*, dem das nicht mit normalem Chlorid verbundene Subchlorid durch kalte verd. HNO_3 entzogen werden kann. Man erhält dann das reine rosafarbene Protochlorid. Es muſs sich also in der Lsg. zuerst durch Reduktion ein Subsalz, bez. ein Suboxyd gebildet haben, welches mit HCl Subchlorid bildet, denn das gelöste allotrope Silber wird durch HCl vollständig als graues normales Silber gefällt, dem nur eine Spur Protochlorid beigemengt ist. Ob in den Subsalzen das Silber als allotropes Silber vorhanden ist, bleibt unentschieden; dafür spricht ihre lebhafte Färbung, dagegen der Umstand, daſs allotropes Silber wahrscheinlich eine einfachere Molekularkonstitution besitzt als normales Silber. (PMg. [5.] **32**. 337—42.) BODLÄNDER.

Organische Chemie.

J. J. Sudborough, *Einwirkung von Nitrosylchlorid auf ungesättigte Kohlenstoffverbindungen.* *Äthylen* und *Propylen* wurden zusammen mit Nitrosylchlorid durch lange spiralförmig gebogene Glasröhren u. darauf durch 2 U-Röhren geleitet, die auf —15° abgekühlt waren. Aus Äthylen entstand das Äthylenchlorid, $C_2H_4Cl_2$, Propylen reagierte gar nicht mit dem Nitrosylchlorid. *Amylen* wurde in Chlf. gelöst, und bei —10° wurde NOCl durch die Lsg. geleitet; es entstand *Amylennitrosochlorid*, welches aus Chlf. in grofsen, bei 152° schm. Krystallen erhalten wird; es ist ll. in Chlf., Ä., A. u. W. u. wird zu einem Amylamin, $C_5H_{11}NH_2$, reduziert. *Cinnamen* geht, auf dieselbe Weise mit NOCl behandelt, in das *Cinnamennitrosochlorid*, $C_6H_5.C_2H_3.NOCl$, F. 97°, über, welches als rein weifse, kleinkrystallinische M. erhalten wurde, die ll. in Chlf., Ä. u. h. A., wl. in k. A., unl. in W. ist, u. durch deren Reduktion bisher kein Amin erhalten wurde. *Crotonsäure* wird zwischen —10° u. + 90° von Nitrosylchlorid gar nicht angegriffen. *Ölsäure* gab die in weifsen, wachsartigen Tafeln krystallisierende, bei 86° schm. Verb. $C_{18}H_{34}O_2.NOCl$, welche in Chlf. ll., in k. A. wl. u. in W. unl. ist. Auch *Erukasäure* verbindet sich mit NOCl bei —10°; der Körper $C_{22}H_{42}O_2NOCl$ hat F. 92° u. ist dem aus Ölsäure erhaltenen ganz ähnlich. *Zimmtsäure* giebt bei —10° keine Additionsverb. mit NOCl, sondern wird dadurch nur in die Verb. $C_9H_8O_2Cl_2$ umgewandelt.

Wiewohl bisher noch nicht die Ursachen erkannt sind, weshalb einige ungesättigte Verbb. Nitrosylchlorid addieren, andere nicht, hofft der Vf. doch, durch Fortsetzung der Unterss. die hierfür bestehenden Gesetze erforschen und davon bei der Bestimmung der Konstitution der Terpene Nutzen ziehen zu können. (British Association, Cardiff Meeting 1891. Section B.; ChN. **64**. 143—44. Birmingham, Mason College.) BODLÄNDER.

Hercules Tornöe, *Über Allylalkohol und seine Bildung aus Dichlorhydrin und Natrium.* Während BUFF durch Reduktion des gewöhnlichen Dichlorhydrins (K. 174°) mit Na-Amalgam in wss. äth. Lsg. Isopropylalkohol erhielt, bekamen H. v. GEYERFELT sowie MÜLLER u. TOLLENS nur Allylalkohol. Vf. zeigte früher (B. **21**. 1289), dafs bei dieser Rk. als Zwischenprod. Epichlorhydrin entsteht, das sich unter Abspaltung von HCl in alkoh. Lösung aus beiden Dichlorhydrinen bildet. Um über die Konstitutionsunterschiede der beiden Dichlorhydrine Aufschlufs zu erlangen, suchte Vf. dieselben so zu reduzieren, dafs Epichlorhydrin als Zwischenprod. nicht auftritt. — Dichlorhydrin vom K. 174° stellte Vf. durch Einw. von HCl auf Epichlorhydrin, Dichlorhydrin vom K. 182° aus Allylalkohol und Cl dar. Die *Darst. wasserfreien Allylalkohols* gelang sehr leicht, indem Allylalkohol mit mehrmals geglühtem K_2CO_3 in Berührung gelassen und darauf fraktioniert destilliert wurde. Bei anhaltendem Fraktionieren zerfällt der über K_2CO_3 getrocknete Allylalkohol in einen bei 87,5° u. einen bei 97° sd. Anteil. Die KK. der wenig W. haltenden Gemische von Allylalkohol u. W. liegen unter dem K. des Allylalkohols (Propylalkohol u. W. verhalten sich nach KONOVALOW ganz analog). Der bei 97° sd. Anteil enthielt noch etwas Acroleïn, war jedenfalls aber fast völlig wasserfrei nach der Analyse; der bei 87,5° sd. Anteil enthielt 27,7% W. Bei Einw. von Cl auf den bei 97° sd. Anteil entstanden, ebenso wie bei Verwendung des W. haltigen Prod., grofse Mengen Acroleïn u. nur 20% der berechneten Menge Dichlorhydrin vom K. 181—186°. — *Reduktion der Dichlorhydrine.* Nascierender H u. $SnCl_2$ reduzierten nicht. HJ u. P reagierten auf gewöhnliches Dichlorhydrin, K. 174°, unter Bildung von Isopropyljodür (K. 88 bis 92°); ebenso verlief die Rk. mit dem Dichlorhydrin vom K 183°. Primäres Propyljodür war nicht nachzuweisen. Da das Dichlorhydrin, K. 183°, bei der Oxydation

mittels HNO_3 Dichlorpropionsäure liefert, so ist es als disubstituierter primärer A. aufzufassen, der durch HJ in sekundäre Produkte übergeführt wird. Wegen seiner leichten Reduktion durch Na in wasserfreiem A. zu Allylalkohol ist das Dichlorhydrin, K. 174°, ebenfalls als disubstituierter primärer Alkohol anzusprechen. Bei der Einw. von Na bilden sich, wie Vf. nachwies, H und Epichlorhydrin. Letzteres ist nicht als ein intermediäres Prod. aufzufassen, da es unter Einw. von Na nur sehr geringe Mengen Allylalkohol liefert. — *Einw. von Acetylchlorid auf Dichlorhydrine.* Es bildeten sich Essigester der beiden Isomeren, welche unter Einw. von Na in äther. Lsg. dasselbe Allylacetat lieferten. Eine Umlagerung, durch etwaige Bildung von Epichlorhydrin veranlafst, ist hierbei ausgeschlossen. (B. **24**. 2670—78. 21/9. [1/8.] Christiania. Univ.-Lab.) HEFELMANN.

J. **Kachler**, *Trockene Destillation von Silbersalzen organischer Säuren.* Nach einer sehr alten Angabe von CHENEVIX (1809), die später von LIEBIG u. REDTENBACHER bestätigt wurde, geht bei der trockenen Dest. von essigsaurem Silber auch reine Essigsäure über. Vf. zeigt nun, dafs diese Rk. ziemlich allgemein für flüchtige Säuren gilt u. glatter verläuft, als man erwarten kann. Der zur Regenerierung der Säure nötige Wasserstoff stammt aus zers. Salzmolekülen, deren O als CO_2 zur Ausscheidung gelangt. Die folgende Gleichung giebt einen angenäherten Ausdruck für die trockene Dest. der Ag-Salze fetter Säuren:

$$2n(AgC_nH_{2n-1}O_2) = (2n-1)C_nH_{2n}O_2 + (n-1)C + CO_2 + 2nAg.$$

Für folgende Säuren ist der Nachweis, dafs sie beim Erhitzen ihrer getrockneten Silbersalze zum Teil unter vermindertem Drucke abdestillieren, qualitativ erbracht worden: Essigsäure, Isovaleriansäure, normale Capronsäure, Önanthylsäure, Palmitinsäure, Milchsäure, Oxyisobuttersäure, Phenylessigsäure, Benzoësäure. Bei den vier ersten Säuren wurde die Zersetzung auch quantitativ verfolgt. Aufserdem wurde für Ameisensäure die Zers. des Silbersalzes beim Kochen mit W. untersucht u. analog der bei den Ag-Salzen anderer Säuren durch trockene Destillation bewirkten gefunden. Auch essigsaures Silber zersetzt sich in Gegenwart von Wasser bei 240° ähnlich wie bei der trockenen Destillation. (MCh. **12**. 338—49. Juli. Wien. Chem. Lab. v. LIEBEN.) SACHSSE.

Carl Hell u. **Joseph Sadomsky**, *Über Cyanstearinsäure, Hexadekylmalonaminsäure und Hexadekylmalonsäure.* Durch fünftägige Behandlung der alkoh. Lsg. von α-Bromstearinsäureäthyläther mit Cyankalium auf dem Wasserbade entsteht die bei 83,5° schm. *Cyanstearinsäure*, $C_{19}H_{35}NO_2$; dieselbe bildet, aus einer Mischung von A. u. PAe. umkrystallisiert, schöne perlmutterglänzende, durchscheinende Blättchen oder Prismen, die in A., Ä., Eg. ll., in PAe. wl. sind. Auf 200° erwärmt, fängt die Säure an, CO_2 zu entwickeln; die Entwickelung ist bei 220—225° am lebhaftesten u. bei 250° beendet. Es entsteht dabei das bei 41—42° schm. *Stearonitril*, identisch mit dem von KRAFT u. STAUFFER aus Stearinsäureamid u. P_2O_5 dargestellten Produkt. Bei 2—3-tägigem Kochen von Cyanstearinsäure mit alkoh. Kali entsteht neben etwas Hexadekylmalonsäure als Hauptprodukt *Hexadekylmalonaminsäure*, $CH_3.(CH_2)_{15}.CH<^{COOH}_{CONH_2}$, welche vermöge ihrer geringen Löslichkeit in Ä. leicht rein dargest. werden kann; sie bildet schöne zarte, seideglänzende Schuppen, ist l. in w. A. und w. Ä., wl. in Ln. u. entwickelt CO_2, noch ehe sie schm. Die Entw. beginnt bei 130°, erreicht bei 135° ihr Maximum, ist bei 145—150° beendet u. führt zur Bildung des bei 108° schm. *Stearinsäureamids*, identisch mit dem von CARLET, A. W. HOFMANN u. KRAFFT u. STAUFFER dargest. Prod.

Kocht man Stearinsäurenitril 6 Tage oder die Malonaminsäure 3—4 Tage mit alkoh. Kali, so ist die Verseifung vollständig, und es entsteht *Hexadekylmalonsäure*,

$CH_3.(CH_2)_{15}.CH<\genfrac{}{}{0pt}{}{COOH}{COOH}$. Die Säure wird aus h. Eg. in schönen, glänzenden, spitzen, rhombischen Krystalltäfelchen vom F. 121,5—122° erhalten; sie ist ll. in Ä.-A., in der Wärme ll. in Bzl. u. Eg., fast unl. in PAe., unl. in W. Bei 142° entwickelt die Säure CO_2, bei 160—165° ist die Entwickelung am stärksten, bei 175—180° beendet und alles in Stearinsäure übergeführt. Die Säure ist mit der von GUTHZEIT durch Behandlung von Malonsäureester mit Natrium und Cetyljodid dargest. Cetylmalonsäure identisch, u. dadurch ist der Beweis geliefert, daſs die Bromstearinsäure eine α-Säure ist. Von den dargestellten Barium-, Kadmium-, Zink-, Kupfer- und Silbersalzen hat jedes folgende einen um 20° niedrigeren Zersetzungspunkt als das vorangehende, nämlich 270—290°, 250°, 230°, 210° u. 190°. Zum Schluſs geben die Vff. eine Zusammenstellung der wichtigsten Eigenschaften der bis jetzt unters. Derivate der Myristinsäure, Palmitinsäure u. Stearinsäure. (B. **24**. 2778—85. Stuttgart. Chem. Lab. der techn. Hochschule.) BODLÄNDER.

C. Glücksmann, *β-Trimethyläthylidenmilchsäure*. Vf. hat die Bildung dieser Säure schon früher (**90**. I. 104) beschrieben und giebt jetzt einen kürzeren Weg der Darst. an, wobei man die langwierige Abscheidung der Trimethylbrenztraubensäure umgehen kann. Nach ERLENMEYER zerfällt die Äthylidenmilchsäure beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure in Aldehyd und Ameisensäure. Die ganz ähnliche Konstitution der trimethylierten Säure lieſs erwarten, daſs unter ähnlichen Umständen der bisher unbekannte Aldehyd der Trimethylessigsäure zu gewinnen sein würde. Es gelang dem Vf., durch gelindes Erwärmen mit konz. Schwefelsäure eine Entwickelung von CO, und eine bei 92—94° sd. ölige Fl. zu erhalten, welche die Rk. eines Aldehyds und die erwartete Zus. $C_5H_{10}O$ hatte. Die Zers. durch Schwefelsäure verläuft also nach der Gleichung:

$$C(CH_3)_3.CHOH.COOH = C(CH_3)_3.COH + CO + H_2O.$$

Bei Oxydation des bei 92—94° sd. Öles entstand allerdings nicht Trimethylessigsäure, sondern eine Säure, welche in ihrer Zus. mehr der Essigsäure nahe stand. Wahrscheinlich ist der Trimethylacetaldehyd leicht tiefer oxydierbar, so daſs der Oxydationsprozeſs nicht bei der Entstehung von Trimethylessigsäure stehen bleibt. (MCh. **12**. 356—61. Juli. Wien. Chem. Lab. von LIEBEN.) SACHSSE.

A. Claus, *Über die Zersetzung der Brenzweinsäure beim Erhitzen auf höhere Temperatur*. In Bestätigung seiner früheren Angaben und im Gegensatz zu den negativen Resultaten von WISBAR stellte der Vf. fest, daſs Brenzweinsäure bei Erhitzung auf 180—210° CO_2 entwickelt. Man muſs aber die Erhitzung sehr lange fortsetzen, um CO_2 zu erhalten, deren Menge dann eine recht beträchtliche ist. Der Entw. von CO_2 geht die Umwandlung der Brenzweinsäure in ihr Anhydrid voran, u. dieses, direkt erhitzt, giebt die gleichen Umwandlungsprodd., nämlich CO_2 und ein Destillat von stark saurem, widrigem, brenzlichem Geruch. Letzteres enthält aber keine Buttersäure, sondern eine in W. l. Säure, die, rein dargestellt, rein sauer riecht und noch näher untersucht werden soll. (A. **265**. 247—53.) BODLÄNDER.

Eug. Bamberger und **P. Wulz**, *Zur Kenntnis des Acetons*. Die Eigenschaften eines aus Tetrahydronaphtylenoxyds erhaltenen Hydronaphtols führten die Vff. zu der Annahme, daſs alle fetten oder aromatischen Verbb., welche die Atomgruppe $CH_2.CO$ enthalten, sich in Ggw. von Alkalien mit Diazokörpern zu Farbstoffen vereinigen müssen. In der That gaben Aceton, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Önanthol, Acetophenon, Campher etc., aber auch gewisse Körper mit anderer Atomgruppierung, z. B. Milchsäure und Traubenzucker mit Diazosalzen bei Ggw. eines Alkalis intensive, dunkelbordeauxrote Färbungen. Der aus Aceton und Diazobenzolchlorid erhaltene Farbstoff war ein braunschwarzes Harz, aus dem durch Lösen in k. H_2SO_4, Ausgieſsen auf Eis, Extraktion mit Ä. im SOXHLET und mehrfaches Umkrystallisieren

aus kochendem Sprit, schöne diamantglänzende Prismen, von intensiv stahlblauem, metallischem Oberflächenschimmer erhalten werden konnten. Dieselben haben F. 134 bis 135°, lösen sich in den üblichen organischen Lösungsmitteln mit tiefroter Farbe auf, sind in W. etwas l. in Alkalien unl. Die Zus. ist $C_{15}H_{14}N_2O$, was der Rk. entspricht:

$$CH_3.CO.CH_3 + 2(C_6H_5.N_2.OH) = 2H_2O + C_{15}H_{14}N_2O.$$

Die Konstitution ist entweder die eines Diazofarbstoffs des Acetons (I) oder eines Bishydrazons des Mesoxalaldehyds (II):

I II

Der Farbstoff selbst hat keine Verwandtschaft zur Faser, wohl aber seine Sulfosäure, welche Wolle und Seide in saurem Bade hell kastanienbraun färbt. Dieselbe entsteht als in Ä. unl. Nebenprod. bei der oben angegebenen Reinigung des Farbstoffs. Die Rk. ist verschieden von der von Penzoldt und Fischer angegebenen Rk. auf Aldehyde, bei der ein Gemenge von Diazobenzolsulfosäure und Natriumamalgam zur Anwendung kommt. — Die Vff. glauben, daſs β-Naphtol ebenso wie andere Phenole mit besetztem p-Punkt Diazoverbb. gegenüber nicht anders wie Aceton reagieren, d. h. so, als ob sie die Atomgruppe $CH_2.CO$ enthalten. (B. **24**. 2793—97. München. Lab. der Akad. der Wissensch.) Bodländer.

Otto Seitz, *Zur Kenntnis halogenhaltiger Amine der Fettreihe.* Vf. vers., die den bromierten Aminen der Äthyl- und Propylreihe Gabriel's (**88**. 399. 737. 1331) analogen Cl-Verbb. durch Einw. von Phtalimidkalium auf Chlorobromide darzustellen. — Trimethylenchlorobromid u. Äthylenchlorobromid lieferten und Einw. von Phtalimidkalium keine einheitlichen Cl-Prodd., sondern Gemenge von Cl- unter Br-Alkylphtalimid. — 1. Äthylenchlorid und Phtalimidkalium dagegen reagierten glatt unter Entstehung von *Chloräthylphtalimid*, $C_8H_4O_2:N.CH_2.CH_2Cl$, farblose Nadeln, F. 79 bis 81°. Durch Spaltung mit konz. HCl bei 180° wird daraus *salzsaures Chloräthylamin*, $CH_2Cl.CH_2NH_2.HCl$, zerflieſsliche M., F. 119—123°. — 2. Im Anschluſs an die Unterss. von Gabriel u. Lauer (**90**. I. 389) über γ-Brompropylphtalimid hat Vf. *β-Brompropylphtalimid*, $C_8H_4O_2:N.CH_2.CHBr.CH_3$, dargestellt durch Einwirkung von HBr auf Allylphtalimid, $C_8H_4O_2:N.CH_2.CH:CH_2 + HBr = C_8H_4O_2:N.CH_2.CHBr.CH_3$. Filzartige, seidenglänzende M., F. 72—73°. Durch Einw. von Rhodankalium entsteht daraus *β-Rhodanpropylphtalimid*, $C_8H_4O_2:N.CH_2CH(SCN)CH_3$, weiſse Krystallmasse, F. 89—93°. — KHS in alkoh. Lsg. wandelt in *β-Mercaptopropylphtalimid*, $C_8H_4O_2:N.CH_2.CH(SH).CH_3$, Krystallwarzen, F. 80°, um. Letzteres bildet durch Oxydation mittels J weiſse Nadeln von *β-Diphtalimidopropyldisulfid*, F. 159 bis 161°. — Bei Einw. von Anilin auf β-Brompropylphtalimid entsteht neben Phtalanil, $C_{14}H_9NO_2$, wenig *β-Anilidopropylphtalimid*, $C_8H_4O_2:N.CH_2CH(C_6H_5NH).CH_3$, gelbe Nadeln, F. 93°; mit konz. HCl gespalten, liefert die Verb. β-Phenylpropylendiamin. (B. **24**. 2624—31. 21/9. [12/8.] Berlin. I. Univ.-Lab.) Hefelmann.

M. Dennstedt, *Einwirkung des Methylalkohols auf Pyrrol.* Methylalkohol zerfällt bei der Dest. über mäſsig erhitztem Zinkstaub hauptsächlich in Kohlenoxyd und W.; nimmt man hierbei aber ein Gemisch von Methylalkohol und Pyrrol, so entstehen Methylhomologe des letzteren. Die Rk. verläuft im wesentlichen, so wie bei Anwendung des Äthylalkohols. In dem kälter gehaltenen Teil der Verbrennungsröhre sammelte sich ein dickflüssiges, zu einer grün glänzenden Masse erstarrendes Öl, wahrscheinlich ein Tripyrrylmethanderivat (l. in A. und Essig mit schmutzig dunkelroter Färbung, färbt Wolle und Seide braun). Die über 135° sd. Anteile der in der Vorlage gesammelten Öle wurden fraktioniert, destilliert und die Fraktionen

137—140°, 142—143°, 147—149°, 160—165°, 165—170° mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhitzt (180—190°, einige Stunden, Rohr). Von den hierbei entstehenden Prodd. wurde nur auf C-Acetylverbb. und nicht auf N-Acetylverbb. Rücksicht genommen. Als Hauptprod. entstand das C-Methylpyrrol (K. 147—148°), welches wohl nicht α-Verb. (CIAMICIAN, B. **14**. 1057), sondern *β-Methylpyrrol* ist. Dieses ergiebt sich daraus, daſs das aus demselben gewonnene *Dimethylindol*, wahrscheinlich die β-3-Verb. oder Pr_3-B_3-Verb. (K. ca. 275°, Öl ohne jeden Skatolgeruch) beim Erhitzen (190°, Rohr) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in reichlicher Menge eine C-Acetylverb., also wahrsch. *α-Acetyl-β-3-dimethylindol*, $C_8H_4(C_2H_3O)(CH_3)_2N$ (F. 215—217°, weiſse Nadeln aus verd. A.) liefert. Weitere Verss. sind jedoch zur Lsg. der Frage, ob α- oder β-Verb. vorliegt, nötig. — Die übrigen Fraktionen enthielten trotz sorgfältigem Fraktionierens stets noch beträchtliche Mengen dieses Methylpyrrols (K. 147—148°), so daſs sich also das Gemisch der Methylhomologen des Pyrrols so genau verhält, wie die entsprechenden aus dem Tieröl erhaltenen Fraktionen. — Erhaltene Körper: 1. Fraktion (K. 137—140°). a. *C-Acetylverb.* (K. 230 bis 240°). b. Methylpyrrylcinnamylketon (F. 149—150° und 193—194°), $C_{14}H_{13}NO$, erhalten aus (a) durch Kondensation mit Benzaldehyd in verd. Alkali. 2. Fraktion (K. 142—143°). a. *C-Acetylverb.* (F. 84—86°, weiſse Krystallmasse). b. *Cinnamylverbb.* (F. 193—194° und F. 148—149°). 3. Fraktion (K. 147—149°). a. C-Acetylverb. (F. 86°). b. α-Methylpyrrylcinnamylketon (?) (F. 193—194°). c. Dimethylindol (K. ca. 275° s. o.). 4. Fraktion (K. 160—165°). a. C-Acetylverb. (K. 250—260°). b. *Cinnamylverb.* (F. 166°, gelbe Blättchen). 5. Fraktion: *C-Acetylverb.* (K. 260 bis 280°) in geringer Menge, aus welcher eine weiſse Krystallmasse vom hohen F. 200° (unter Zers.), wahrscheinlich ein C-Acetyltrimethylpyrrol isoliert wurde. (B. **24**. 2559 bis 2563. 21/9. [29/7.].) WACHTER.

J. W. Gunning, *Darstellung von Raffinose aus Melassen.* Zunächst wird die zur Neutralisation von 10 g Melasse nötige Menge einer gesättigten Alaunlösung ermittelt. Man nimmt je nach ihrem Raffinosegehalt 1—5 kg Melasse in Arbeit, setzt W. zu und die nötige Menge Alaunlsg., endlich so viel Methylalkohol, um einen Gehalt von 60% zu erhalten. Darauf wird filtriert und so viel Bleiessig zugesetzt, bis kein Nd. mehr entsteht. Die filtrierte Lsg. wird mit Barytwasser neutralisiert, abermals filtriert, ihre Menge dem Volum nach genau bestimmt und in 50 ccm die Raffinose u. Saccharose bestimmt. Aus dem Reste der Lsg. wird der Methylalkohol abdestilliert und die Lsg. zur Sirupdicke eingedampft. Dieselbe wird in der Wärme zu einer heiſs bereiteten Lsg. von Barythydrat (1 Barythydrat auf 1 W.) in dem Verhältnis von 1 Baryt auf 1 Zucker zugesetzt und mit 50—100 ccm h. W. nachgespült. Man läſst kochen, bis ein dicker Brei entsteht, welchen man heiſs in einer Presse abpreſst. Die Fl. wird sodann auf die Hälfte des Volumes eingedampft und mit so viel Barytwasser versetzt, daſs auf 1 Mol. Raffinose (wasserhaltig) 2 Mol. Baryt kommen. Zu dem abgekühlten Gemische setzt man so viel Methylalkohol, daſs der Gehalt an letzterem 75% beträgt, und schüttelt tüchtig. Das Barytraffinosat setzt sich hierauf in leicht filtrierbaren Körnern ab. Man wäscht dasselbe mit k. 75% ig. Methylalkohol, l. in W. auf, sättigt mit CO_2 bis zur Neutralisation, kocht auf, filtriert, verdampft im Vakuum bis zur Sirupsdicke und läſst während 2—3 Tage krystallisieren. Die Krystallmasse wird mit Methylalkohol von 60% so lange gewaschen, bis die Waschwässer keine Saccharose enthalten, und dann abgepreſst. Man wägt feucht ab, l. in der 7-fachen Menge Methylalkohol, setzt, wenn nötig, etwas Blutkohle zu und läſst abermals krystallisieren. Auf diese Weise gewinnt man 20—30% der in der Melasse enthaltenen Raffinose. (Bull. de l'association belge des chimistes 1891. 326. BöZ. **15**. 626—27. 1/9.) SACHSSE.

Emil Fischer, *Über die Konfiguration des Traubenzuckers und seiner Isomeren. II.* Vf. hat (**91**. II. 421) für den Traubenzucker die Formel:

$$CH_2(OH).CH^1(OH).C^2H(OH).C^3H(OH).C^4H(OH).COH$$
$$\quad\quad\quad\quad + \quad\quad + \quad + \quad\quad\quad -$$

festgestellt. Hiernach ist die Anordnung von Wasserstoff u. Hydroxyl beim asymmetrischen C-Atom 1 eine andere wie bei 4, während sie bei 2 dieselbe wie bei 3 ist. Ferner ist sie bei 1 wie bei 3, nicht aber bei 1 wie bei 2, u. dies Verhalten wird durch obige Formel nicht ausgedrückt. Klar wird dies am Modell. Projiziert man die Wasserstoffatome u. Hydroxylgruppen auf eine Ebene, welche man durch die in gerader Linie gedachten C-Atome legt, so erhält man z. B. für die Weinsäuren die Formeln:

COOH	COOH	COOH
H.Ċ.OH	OH.Ċ.H	H.Ċ.OH
OH.Ċ.H	H.Ċ.OH	H.Ċ.OH
ĊOOH	ĊOOH	ĊOOH
Rechts- und Linksweinsäure.		Inaktive Weinsäure.

Analog erhält man für die beiden Zuckersäuren:

I		II		
COOH	und	COOH	sowie für Traubenzucker	COH
HĊ.OH		OH.Ċ.H		H.Ċ.OH
OH.Ċ.H		H.Ċ.OH		OH.Ċ.H
HĊ.OH		OH.Ċ.H		H.Ċ.OH
H.Ċ.OH		OH.Ċ.H		H.Ċ.OH
ĊOOH		ĊOOH		ĊH₂OH

Willkürlich ist dabei die Annahme, dafs Formel I der *α*-Zuckersäure entspricht. Der Vorteil dieser Formeln zeigt sich besonders bei den Rkk., welche eine Änderung in der Anzahl der asymmetrischen C-Atome herbeiführen. Z. B. wird aus Fruchtzucker durch HNO_3 inaktive Weinsäure:

CH₂.OH	COOH
ĊO	H.Ċ.OH
HO.Ċ.H	H.Ċ.OH
H.Ċ.OH	ĊOOH
H.Ċ.OH	
ĊH₂.OH	

(B. **24.** 2683—87. 21/9. [8/8.] Würzburg. Univ.-Lab.) WAGNER.

C. J. Lintner und **G. Düll**, *Über die chemische Natur des Gerstengummi.* LINTNER teilte vor einem Jahre (**90.** II. 804) mit, dafs das Gummi der Gerste nach dem Invertieren eine FEHLING'sche Lsg. reduzierende Lsg. liefert, welche rechts polarisiert u. Pentosereaktion giebt. Die nähere Unters. ergab, dafs als Invertierungsprodd., welche nur in sirupösem Zustande erhalten wurden, nur *Galaktose* u. *Xylose* entstehen, die durch ihre Osazone charakterisiert wurden. Xylosazon, F. 160°, l. in 40%ig. A., gelbe, verfilzte Nadeln, linksdrehend in alkoh. Lsg.; Galaktosazon, F. 193—194°, unl. in 40%ig. A. Das Gerstengummi bezeichnen Vff. infolge seines Verhaltens bei der Inversion als *Galaktoxylan.* Unter der Annahme, dafs das Gummi unter Aufnahme von W. in Galaktose u. Xylose zerfällt, ist dessen einfachste Zusammensetzung $C_{11}H_{20}O_{10}$:

$$\underset{\text{Galaktoxylon}}{C_{11}H_{20}O_{10}} + H_2O = \underset{\text{Galaktose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Xylose,}}{C_5H_{10}O_5}$$

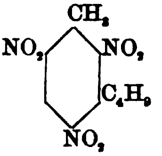
womit die analytischen Zahlen sehr gut übereinstimmen. Galaktoxylon ist ein Analogon des von E. O. v. LIPPMANN (**91.** I. 259) aus einer gummiartigen Ausschwitzung von Zuckerrüben erhaltenen Gummis, das beim Invertieren mit Säure Galaktose u.

Arabinose liefert. (ZAng. 1891. 538—39. [7.] München. Gärungschem. Lab. d. techn. Hochschule.) Hefelmann.

Albert Baur, *Studien über den künstlichen Moschus.* Der nach den Patenten des Vfs. dargestellte künstliche Moschus ist das Trinitroderivat eines Butyltoluols, welches in der Harzessenz enthalten ist u. aus Isobutylbromid u. Toluol synthetisch bereitet werden kann. Dieses Butyltoluol hat aber trotz dieser Darstellungsart nicht die ihm früher zugeschriebene Konstitution $C_6H_4.CH_3.CH_2.CH(CH_3)_2$, sondern $C_6H_4.CH_3.C(CH_3)_3$. Schramm hat für das aus Bzl. u. Isobutylbromid dargestellte Butylbenzol mit Sicherheit die analoge Konstitution $C_6H_5.C(CH_3)_3$ nachgewiesen, u. andererseits läſst sich aus tertiärem Butylchlorid, $C(CH_3)_3Cl$, u. Toluol bei Ggw. von Aluminiumchlorid ein Butyltoluol bereiten, welches mit dem aus Isobutylbromid erhaltenen völlig identisch ist u. dieselben Derivate bildet.

Durch HNO_3 wird Butyltoluol in Eg.-Lsg. in das bei 160—162° sd. *Mononitrobutyltoluol* verwandelt; ein gelbliches Öl von wenig angenehmem, nicht an Moschus erinnerndem Geruche, das durch überschüssige HNO_3 in das Trinitroderivat, den künstlichen Moschus, verwandelt wird. Ein Gemisch von Mono-, Di- u. Trinitrobutyltoluol entsteht, wenn man Butyltoluol in rauchende HNO_3 vom D. 1,5 einträgt u. bei gewöhnlicher Temperatur stehen läſst. Bei der Destillation mit Wasserdampf geht zuerst das Mononitroderivat über, darauf das Di- u. Trinitroderivat aus deren Gemisch das Trinitroprod. auskrystallisiert. Das *Dinitrobutyltoluol* ist ein braunes Öl von sehr unangenehmem Geruche, das bei 224—225° sd. u. durch Salpeterschwefelsäure in das Trinitroderivat übergeht. Das am besten direkt aus dem Kohlenwasserstoff erhaltene *Trinitrobutyltoluol*, der künstliche Moschus, krystallisiert aus A. in gelblichweiſsen Nadeln der Zus. $C_{11}H_{13}(NO_2)_3$, F. 96—97°, u. krystallisiert mit Naphtalin in groſsen gelblichen Lamellen der Zus. $2[C_{11}H_{13}(NO_2)_3] + C_{10}H_8$. Auch mit Anilin giebt der Körper eine Additionsverb. der Formel $3[C_{11}H_{13}(NO_2)_3] + 2\,C_6H_5.NH_2$. Daraus, u. weil der Körper durch Kali u. NH_3 keine Veränderung erleidet, schlieſst der Vf., daſs dem Trinitrobutyltoluol die Formel I zukomme.

I



Das aus Mononitrobutyltoluol durch Zinn u. HCl dargestellte *Monoamidobutyltoluol*, $C_6H_3.CH_3.C_4H_9.NH_2$, K. 245°, ist ein farbloses Öl von kümmelähnlichem Geruche u. identisch mit dem von Effront durch Erhitzen von salzsaurem o-Toluidin mit Isobutylalkohol auf 280—300° dargestelltem Produkte, woraus hervorgeht, daſs auch hierbei die Isobutylgruppe in die tertiäre Butylgruppe umgelagert worden war. Sein Acetylderivat hat F. 162°, das Benzoylderivat F. 167—168°. Bei Erwärmung von Trinitrobutyltoluol in alkoh. Lsg. mit genau der theoretischen Menge Schwefelammonium entsteht *Amidodinitrobutyltoluol*, ein in braunen Nadeln krystallisierender Körper vom F. 125—126°, dessen salzsaures Salz durch Äthylnitrit in *Dinitrobutyltoluol* verwandelt wird.

Von Homologen des künstlichen Moschus wurde aus *tertiärem Butyl-m-xylol*, K_{747}. 200—202°, das *Trinitrobutylxylol* dargestellt; gelblichweiſse Nadeln vom F. 110°, die einen starken, dem des Trinitrobutyltoluols sehr ähnlichen Moschusgeruch besitzen. Das *Mononitrobutylxylol* bildet weiſse Nadeln vom F. 85° u. hat zimmtähnlichen Geruch. Auch *Butyläthylbenzol*, K. 200—205°, liefert ein Trinitroderivat von intensivem Moschusgeruche. — Auch bei Anwendung von ganz reinem Toluol und reinem Isobutylbromid entstehen auſser dem Butyltoluol *Butylbenzol*, *Butylxylol*, *Butyläthylbenzol*, *Dibutylbenzol*, *Dibutyltoluol* u. a. Prodd., die ebenfalls nach Moschus riechende Trinitroderivate liefern. Es ist aber wegen der besseren Krystallisierung u. des feineren Geruches vorteilhaft, nur ganz reines Butylbromid zur Darstellung des künstlichen Moschus anzuwenden. (B. **24**. 2832—43. Mühlhausen i. E.) Bodl.

Alfred Kraus, *Einwirkung der salpetrigen Säure auf Resorcindiäthyläther und Triäthylresorcin.* HERZIG u. ZEISEL haben (**90**. II. 622) bei der Äthylierung des Resorcins mit Jodäthyl u. Kali unter anderen Prodd. eine Substanz, $C_{12}H_{18}O_2$, erhalten, welche als ein Gemenge des Äthylresorcindiäthyläthers u. Diäthylresorcinmonoäthyläthers der sekundär-tertiären Form angesehen wurde, ohne dafs indessen beide Prodd. voneinander hätten getrennt werden können. In der Einw. der salpetrigen Säure auf das HERZIG-ZEISEL'sche Triäthylresorcin hat sich nun ein Weg geboten, wenigstens die eine der beiden Komponenten in bestimmter Form als Nitrosoäthylresorcinmonoäthyläther abzuscheiden. Resorcindiäthyläther wurde bereits von ARONHEIM (B. **12**. 30) nitrosiert. Vf. hat teils zu seiner Orientierung, teils um die Lücken der ARONHEIM'schen Verss. auszufüllen, diese Verss. wiederholt. Der Resorcindiäthyläther wurde nach den Angaben von HERZIG u. ZEISEL dargestellt, ein Teil desselben wurde in Eisessig gelöst u. diese Lsg. mit HCl gesättigt. Hierauf wurde tropfenweise die doppelte Menge des berechneten salpetrigsauren Kalis zugefügt, wobei stets gekühlt wurde. Die ganze Fl. füllte sich allmählich mit einem dunkelgrünen Nd., der nach einiger Zeit filtriert u. mit verd. Kalilauge behandelt wurde. Dabei trat nur zum Teil Lsg. ein, letztere wurde mit HCl bis zur sauren Rk. versetzt, wodurch ein voluminöser, lichtgelber Nd. entstand, der sich sowohl aus h. W. als aus h. A. (entgegen den Angaben ARONHEIM's) umkrystallisieren liefs. Die Verb. besitzt die Zus. eines *Mononitrosoresorcinmonoäthyläthers*, $C_6H_3.NO.OH.OC_2H_5$, u. bildet, aus W. erhalten, mattgelbe, dünne Blättchen, während die Krystalle aus A. heller u. von seidenartigem Glanze sind. Der oben erwähnte, in Kalilauge unl. Teil des Prod. bestand aus *Nitrosoresorcindiäthyläther*, $C_6H_3.NO(OC_2H_5)_2$. Derselbe schm. bei 122—123° u. ist in k. Chlf. u. Bzl. u. etwas weniger in Ä. l. In konz. Schwefelsäure wie auch in HCl löst sich die Verb. mit blauer Farbe, eine Eigenschaft, die viele Nitrosoderivate mit ihr gemein haben. Durch W. trat wieder Entfärbung ein. Bei Einw. von Benzoylchlorid u. Natronlauge nach der BAUMANN'schen Methode wird die Hydroxylgruppe des Nitrosoresorcinmonoäthyläthers durch den Benzolrest ersetzt, u. man erhält das Benzoylderivat $C_6H_3.NO.OC_2H_5.C_7H_5O_2$, gelbe Krystalle, die bei 155° schmelzen.

Wie oben bemerkt, hat Vf. in der Einw. von salpetriger Säure auf Triäthylresorcin ein Mittel gefunden, um wenigstens einen der von HERZIG u. ZEISEL in ihrem Prod. angenommenen Bestandteile in bestimmter Form zu isolieren. Man behandelt eine Mischung von Triäthylresorcin u. Natriumnitrit tropfenweise mit HCl, bis die Fl. braungrün geworden ist u. verd. mit W. Es entsteht eine krystallinische Ausscheidung, neben einem vorläufig bei Seite gestellten öligen Körper, die durch Auflösen in Kali, Fällen mit Salzsäure u. Umkrystallisieren aus h. Bzl. gereinigt wird. Wie vorauszusehen war, liegt hier das Nitrosoderivat des äthylierten Resorcinmonoäthyläthers, $C_6H_2.NO.C_2H_5.OH.OC_2H_5$, vor, aus welchem das Benzoylderivat $C_6H_2.NO.C_2H_5.OC_2H_5.C_7H_5O_2$, u. durch Reduktion mit Zinn u. Salzsäure die Base $C_{10}H_{15}NO_2$ gewonnen werden konnte. (MCh. **12**. 368—78. Juli. Wien. Chem. Lab. v. LIEBEN.) SACHSSE.

Adolf Baeyer, *Über die Beziehungen des Succinylobernsteinsäureäthers zu dem Phloroglucin.* Durch das Studium der Hydroterephtalsäuren war Vf. zu der Ansicht gelangt, dafs der Succinylobernsteinsäureäther in freiem Zustande nicht ein Ketoderivat, sondern ein Dioxydihydroterephtalsäureäther, d. h. ebenso wie das freie Phloroglucin ein phenolartiger Körper ist. Zur Entscheidung der Frage, wie weit die Analogie zwischen dem Phloroglucin u. Succinylobernsteinsäureäther gehe, studierte Vf. die Phenylhydrazinverbb. beider Körper; Phloroglucin nimmt nach Verss. von Vf. u. KOCHENDÖRFER (**89**. II. 744) 2 Mol. Hydrazin auf, es entsteht vermutlich primär ein Hydrazon des Triketohexamethylens, das durch tautomere Umlage-

rung in die Hydrazinverb. des Benzols übergeht. Nach den Verss. des Vfs. in Gemeinschaft mit R. JAY, L. JACKSON u. G. v. BRÜNING ist die Phenylhydrazinverb. des Succinylobernsteinsäureäthers ebenfalls kein Hydrazon, sondern eine Hydrazinverb. der Dihydroterephtalsäure. Da sich das der Succinylobernsteinsäure zu Grunde liegende Diketohexamethylen nach Vf. u. NOYES (**89**. II. 742) ganz wie ein Diketon verhält, so ist die Umwandlung des letzteren in ein Phenol der Ggw. von (C_2H_4O) zuzuschreiben. Diese Thatsache gewinnt insofern grundlegende Bedeutung für die Benzoltheorie, als zu erwarten steht, dafs durch anderweitige Substitution oder sonstige Veränderung im Molekül die Befestigung der doppelten Bindung so stabil geschehen könne, als dieselbe bei den gewöhnlichen Benzolverbb. beobachtet wird. Dafs die p-Stellungen im Succinylobernsteinsäureäther nicht die doppelte Bindung befestigen, geht daraus hervor, dafs nach Vf. u. TUTEIN (**89**. II. 743) sich Monoxytetrahydroterephtalsäure wie Succinylobernsteinsäure verhält. (B. **24**. 2687—90. 21/9. [8/8.] München. Lab. d. Akad. d. Wiss.) HEFELMANN.

Adolf Baeyer, R. Jay u. L. Jackson, *Die Phenylhydrazinverbindungen des Succinylobernsteinsäureäthers.* KNORR u. BÜLOW (B. **17**. 2053) erhielten durch Sd. von Succinylobernsteinsäureäther mit Phenylhydrazin, Toluol u. Essigsäure verschiedene, nicht näher untersuchte Körper. Ohne Zusatz von Essigsäure, durch Einw. von Phenylhydrazin (4,2 g) in 15 ccm abs. A. auf 5 g Succinylobernsteinsäureäther entsteht nach viertägigem Stehen neben dem gelben Diphenylizinsuccinylobernsteinsäureester von KNORR u. BÜLOW nur noch ein isomerer weifser Körper. — 1. *Weifser Körper. p-Benzoldishydrazo-$\Delta^{2,5}$-dihydroterephtalsäureäther,* $C_{24}H_{28}N_4O_4$. Entstehung:

$$C_{12}H_{16}O_6 + 2N_2C_6H_8 = C_{24}H_{28}N_4O_4 + 2H_2O$$

Succinylobernsteinsäureäther. Phenylhydrazin,

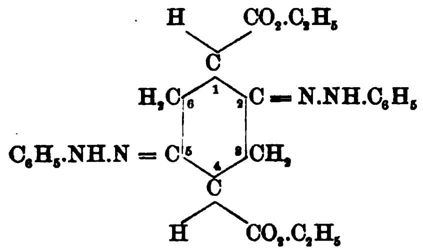
F. 165° (Gelbfärbung b. 135°, Sinterung bei 145°.). Weifse Nadeln, l. in 15 Tln. sd. A.; beim Erwärmen bildet sich der gelbe Körper. Unbeständig gegen Alkalien u. Säuren. Konz. Mineralsäuren l. in der Kälte mit roter Farbe, Ameisensäure u. Essigsäure wirken ähnlich, Propionsäure l. mit schwarzroter Farbe, Valeriansäure farblos, scheidet jedoch beim Erhitzen den gelben Körper ab. Alkoh. KOH l. unter Verseifung mit roter Farbe. — 2. *Gelber Körper* (Diphenylizinsuccinylobernsteinsäureester von KNORR u. BÜLOW), *p-Benzoldishydrazo-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephtalsäureäther.* Fast unl. in A., daher von voriger Verb. leicht zu trennen. Gelbes, mikrokryst. Pulver, F. 208° (KNORR u. BÜLOW 205—206°). Zus. $C_{24}H_{28}N_4O_4$. (B. **24**. 2690—92. 21/9. [8/8.] München. Lab. der Akad. d. Wiss.) HEFELMANN.

Adolf Baeyer u. G. von Brüning, *Über die Konstitution der Phenylhydrazinverbindungen des Succinylobernsteinsäureäthers.* 1. *Oxydationsprodukt der weifsen Hydrazoverbindung* (vergl. vor. Refer.). Versetzt man die alkoh. Lsg. des weifsen Körpers mit $FeCl_3$, so entstehen rote Nadeln von Benzoldisazoterephtalsäureäther. Wss. Cu-Acetatlsg. giebt mit der Lsg. des weifsen Körpers in A. eine Verb. vom F. 180° u. eine Verb. vom F. 155°. Letztere Verb. entsteht ausschliefslich, wenn man 1 g des weifsen Körpers in 15 ccm abs. A. h. l. u. zu der sd. Fl. eine h. gesättigte, mit Eg. versetzte Lsg. von 0,7 g Cu-Acetat giebt. Zus. $C_{24}H_{24}N_4O_4$. Verhält sich zum weifsen Körper wie Azobenzol zu Hydrazobenzol, ist beständiger, als der weifse Körper u. wird durch Reduktionsmittel in diesen zurückgeführt. Der weifse Körper ist somit kein Hydrazon, sondern eine Hydrazinverb. Die Umlagerung aus primärem Hydrazon mufs unter gleichzeitiger Bildung eines Dihydroterephtalsäurederivates vor sich gegangen sein. Das Oxydationsprodukt vom F. 155° lieferte dementsprechend durch Entziehung von 2 H mittels Br unter HBr-Abspaltung *Benzoldisazoterephtalsäureäther,* seideglänzende, orangerote Nadeln, F. 126°, die Verb. vom

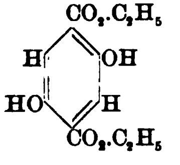
F. 155° ist mithin *Benzoldisazo-$\Delta^{2.5}$-dihydroterephtalsäureäther*. — Durch Verseifung mit alkoh. NaOH liefert der Benzoldisazoterephtalsäureester *Benzoldisazoterephtalsäure*, $C_{20}H_{14}N_4O_4$, orangerote Nadeln, F. > 250°. *Ag-Salz*, fein kryst., dunkelrotes Pulver.

2. *Oxydationsprodukte des gelben Körpers von Knorr und Bülow.* Die gelbe Verb. liefert unter Einw. von Cu-Acetat den Körper vom F. 180°, welcher durch Br in dasselbe Azoderivat der Terephtalsäure übergeht, wie der Körper vom F. 155°. — Beide isomere Phenylhydrazinverbb. des Succinylobernsteinsäureäthers enthalten somit dieselbe Hydrazogruppe, u. die Isomerie ist durch die Verschiedenheit der zu Grunde liegenden Dihydroterephtalsäuren bedingt, d. h. der ll., labilen $\Delta^{2.5}$-Dihydroterephtalsäure u. der stabilen $\Delta^{1.4}$-Dihydroterephtalsäure. Die weiße, labile Phenylhydrazinverb. der swl. ersteren verwandelt sich, ebenso wie erstere Säure leicht in letztere übergeht, daher leicht in die gelbe stabile Verb.

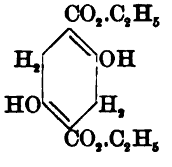
Die Hydrazongruppe des primär durch Einw. von Phenylhydrazin auf Succinylobernsteinsäureäther gebildeten Hydrazons geht in die Hydrazogruppe über, indem 1 Atom H von einem benachbarten C-Atom zum N wandert. Besitzen alle am Hexamethylenringe befindlichen H-Atome dieselbe Beweglichkeit, so muß diese H-Wanderung zur Bildung von drei in verschiedener Stellung befindlichen Paare doppelter Bindung ($\Delta^{2.5}$, $\Delta^{1.5}$ und $\Delta^{1.4}$) führen. Es sind somit drei stellungsisomere Benzoldishydrazodihydroterephtalsäuren ($\Delta^{2.5}$, $\Delta^{1.5}$, $\Delta^{1.4}$) möglich, u. außerdem eine vierte, durch maleïnoïde oder fumaroïde Isomerie bedingte Form von $\Delta^{2.5}$. Die von den Vff. dargestellten zwei Isomeren zeigen das Verhalten der fumaroïden $\Delta^{2.5}$- und der $\Delta^{1.4}$-Dihydroterephtalsäure. — Unter Ausschluß der Annahme von zwei stellungsisomeren Succinylobernsteinsäureäthern sind die Formeln des Succinylobernsteinsäureäthers und dessen Phenylhydrazinverbb. folgende:



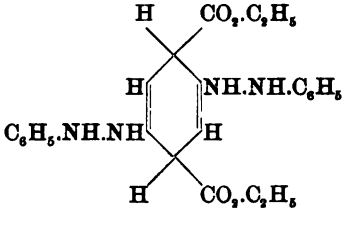
I



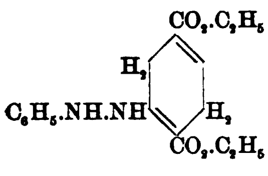
II



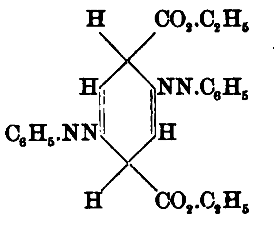
III



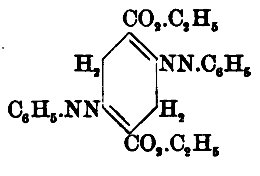
IV



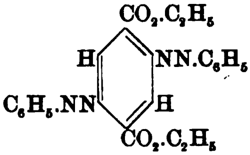
V



VI



VII



1. p-Dioxyterephtalsäureäther.
2. Succinylobernsteinsäureäther.
3. Labil. Benzoldishydrazo-$\Delta^{2.5}$-dihydroterephtalsäureäther.
4. Stabiler Benzoldishydrazo-$\Delta^{1.4}$-dihydroterephtalsäureäther.
5. Benzoldisazo-$\Delta^{2.5}$-dihydroterephtalsäureäther.
6. Benzoldisazo-$\Delta^{1.4}$-dihydroterephtalsäureäther.
7. Benzoldisazoterephtalsäureäther.

Benzoldisazo-$\Delta^{1.4}$-dihydroterephtalsäureäther, feine, hellgelbe Nadeln, F. 180°, weit weniger löslich als die $\Delta^{2.5}$-Isomere. HCl nimmt mit rosaer Farbe auf. Durch Einwirkung von Br auf die Lösung der Verbindung entsteht Benzoldisazoterephtalsäureäther, F. 126°, wie bei der $\Delta^{2.5}$-Isomeren. — *Reduktion der isomeren Benzoldisazodihydroterephtalsäureäther.* Bei Reduktion des Oxydationsproduktes des weifsen Körpers wurde stets der stabile gelbe Körper von Knorr u. Bülow infolge gleichzeitiger Umlagerung erhalten. — Bemerkenswert ist, dafs die kleinen Differenzen der Stellungsverschiedenheit der doppelten Bindung die Körper bald weifs, bald gelb erscheinen lassen. Der von Bayer aus NH_3 u. Succinylobernsteinsäureäther erhaltene gelbe Körper erscheint nach vorstehendem als Diamidoverb. des $\Delta^{1.4}$-Dihydroterephtalsäureäthers. — Vff. sind mit der Unters. der Phenylhydrazinverb. des Diketohexamethylens aus Succinylobernsteinsäure von Bayer u. Noyes beschäftigt. (B. **24.** 2692—99. 21/9. [8/8.] München. Lab. d. Akad. d. Wiss.) Hefelmann.

E. Erlenmeyer jun., *Über optisch aktive Phenylbrommilchsäuren und Phenoxyakrylsäuren. Phenoxyakrylsaures Natrium*, $C_6H_5.CH.CH.CO_2Na$ (CH.CH durch O verbunden), besitzt zwei asymmetrische Kohlenstoffatome und es war anzunehmen, dafs es sich in zwei entgegengesetzt aktive Komponenten würde spalten lassen; die Spaltung gelingt nicht direkt vermittels der Cinchoninsalze, da sich dieselben leicht zersetzen, wohl aber indirekt, indem zunächst *Phenylbrommilchsäure*, $C_6H_5.CH(OH).CHBr.CO_2H$, welche ebenfalls zwei asymmetrische C-Atome besitzt, leicht durch Cinchonin in ein gut krystallisierendes und ein sirupartiges Salz zerlegt wurde. Ersteres gab beim Zerlegen durch verd. HCl rechtsdrehende, letzteres linksdrehende Säure; beide sind einander u. der inaktiven Phenylbrommilchsäure sehr ähnlich, haben aber verschiedene F. Versetzt man die beiden Säuren mit Natronlauge, so entstehen die Natronsalze der beiden Phenoxyakrylsäuren, von denen das aus Rechtsphenylbrommilchsäure erhaltene in wss. Lsg. links, das aus der Linkssäure in wss. Lsg. rechts dreht. (B. **24.** 2830 bis 2831. Bonn.) Bodländer.

Julius Lohmann, *Über das γ-Phenoxypropylamin.* (Vgl. die Unterss. von Ch. Schmidt (**90.** I. 264) u. von Schreiber (**91.** I. 412) über Phenoxäthylamin.] 1. *γ-Brompropylphenyläther*, $C_6H_5.O.CH_2.CH_2.CH_2Br$, durch Einw. von Na-Phenolat auf Trimethylenbromid; schwach gefärbtes Öl, K. 246—256°, unl. in W. Daneben entsteht: *Trimethylenglykoldiphenyläther*, $C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH_2.OC_6H_5$, weifse, glänzende Blättchen, F. 61°. — 2. *γ-Phenoxypropylphtalimid*, $C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH_2N.C_8H_4O_2$, aus 1 u. Phtalimidkalium. Weifse Nadeln, F. 88°. — Durch Einw. von KOH-Lsg. entsteht: *Phenoxypropylphtalaminsäure*, $C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH_2.NHCO.C_6H_4COOH$, weifses, krystallin. Pulver, F. 134°. Durch Spaltung mit konz. HCl bildet sich *salzsaures γ-Phenoxypropylamin*, $(C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH_2NH_2)HCl$, schwach gelbliche Blättchen, F. 168°. Pikrat u. Chlorplatinat krystallin. Verbb. — *γ-Phenoxypropylamin*, $C_6H_5O.CH_2.CH_2.CH_2.NH_2$, wasserhelle Fl., K. (766 mm) 241—242°; zieht CO_2 aus der Luft an. — *γ-Phenoxypropylbenzamid*, $C_6H_5O(CH_2)_3NH.COC_6H_5$, weifse Nadeln, F.

118°. — *γ-Phenoxypropylharnstoff*, $C_6H_5O(CH_2)_3NHCONH_2$, silberweiße Blättchen, F. 114°. — Durch Einw. von Phenoxypropylaminchlorhydrat auf $NaNO_2$ erhält man: *Trimethylenglykolmonophenyläther*, $C_6H_5O(CH_2)_3OH$, K_{764}. 249—250°. — 3. *γ-Phenoxypropylphtalimid* und *konz. HCl* reagieren unter Bildung von *γ-Chlorpropylamin*, dessen Pt-Doppelsalz sich bei 220° zersetzt und dessen Pikrat bei 139° schm. das Chlorhydrat $Cl(CH_2)_3NH_2.HCl$ wurde nicht rein erhalten. — B. *Verhalten des Brompropylphenyläthers gegen verschiedene Agenzien.* 1. NH_3 in alkohol. Lsg. reagiert unter Bildung von *γ-Diphenoxypropylamin*, $[C_6H_5O(CH_2)_3]_2NH$, Öl, K. > 300° neben etwas *γ*-Phenoxypropylamin. *Chlorhydrat*, farblose Nadeln, F. 206°. — *Nitrosamin*, gelbliche, glänzende Blättchen, F. 60—61°. — 2. Einw. von $C_6H_5NH_2$. Es bildet sich: *γ-Phenoxypropylanilin*, $C_6H_5O(CH_2)_3NHC_6H_5$, F. 32°, K. > 300°. *Chlorhydrat*, graue Nadeln, F. 170°. — 3. Einw. von Na-Methylat. *Trimethylenglykolmethylphenyläther*, $C_6H_5O(CH_2)_3OCH_3$, wasserklares Öl, K. 230—231°. — 4. Einw. von alkoh. KOH. *Trimethylenglykoläthylphenyläther*, $C_6H_5O(CH_2)_3OC_2H_5$, klares Öl, K_{766}. 328—330°. — 5. Einwirkung von KCN. *γ-Phenoxypropylcyanid* (*γ-Phenoxybutyronitril*), $C_6H_5O(CH_2)_3CN$, weiße Nadeln, K_{765}. 287—289°. Durch Einwirkung von konz. H_2SO_4 entsteht: *Monosulfosäure des γ-Phenoxybutyramids*, $HSO_3.C_6H_4O(CH_2)_3CO.NH_2$. *K-Salz*, weiße Krystalle, F. 211°. — *Ba-Salz*, große weiße Krystalle. — *γ-Phenoxybuttersäure*, $C_6H_5O(CH_2)_3.COOH$, silberglänzende Blättchen, F. 60°, unl. in W., swl. in HCl, Lg. u. CS_2, ll. in A., Ä., Chlf. u. Bzl. — *Ag-Salz* weißes Pulver. (B. **24**. 2631—41. 21/9. [13/8.] Berlin. I. Univ.-Lab.) HEFELM.

Carl Böttinger, *Zur Kondensation der Anilbrenztraubensäure.* Bei der Umwandlung von Anilbrenztraubensäure in Aniluvitoninsäure durch konz. H_2SO_4 entsteht ein in Alkalien unl. Körper, vom F. 194—195°, der identisch ist mit der von LAZARUS bei Einw. von Anilin auf Brenztraubensäure in höherer Temperatur erhaltenen Substanz, aber nicht die früher angegebene Zus. $C_{14}H_{16}N_2O$, sondern $C_{17}H_{16}H_2O$ besitzt; auch die Formel des von LAZARUS aus Brenztraubensäure u. p-Toluidin erhaltenen Homologen ist nicht $C_{16}H_{20}N_2O$, sondern $C_{19}H_{20}N_2O$. (A. **265**. 253—56.) BODLÄNDER.

A. Keller, *Über die Produkte der Einwirkung aromatischer Carbodiimide auf Orthodiamine.* Durch vorliegende Unters. wird die Unrichtigkeit der Annahme, daß sich die aromatischen Orthodiamine mit den aromatischen Carbodiimiden beim Zusammenschmelzen additionsweise vereinigen, dargethan. Die Carbodiimide werden hierbei gespalten, und es entstehen neben primären Monaminen Imidodiamine, d. h. guanidinartige Körper. Gleichmolekulare Mischungen von o-Phenylendiamin und a. Carbodiphenylimid, resp. b. Carbodi-p-tolylimid geben beim Erhitzen nach den Gleichungen:

$$a.\ C_6H_4(NH_2)_2 + C(NC_6H_5)_2 = C_6H_4{<}{NH \atop NH}{>}C{=}NC_6H_5 + C_6H_5NH_2,$$

$$b.\ C_6H_4(NH_2)_2 + C(NC_7H_7)_2 = C_6H_4{<}[NH]_2{>}C{=}NC_7H_7 + C_7H_7NH_2$$

Phenyl-o-Phenylenguanidin, $C_{13}H_{11}N_3$ (F. 190°, K. 440—450°, weiße Nadeln aus sd. Bzl., Prismen aus A.), resp. *p-Tolyl-o-phenylenguanidin*, $C_{14}H_{13}N_3$ (F. 209°, weiße, resp. schwach braune Tafeln aus h. A., ll. in sd. A., wl. in Ä.; einsäurig). Auch das o-Toluylendiamin ($CH_3 : NH_2 : NH_2 = 1 : 3 : 4$) verhält sich entsprechend dem o-Phenylendiamin und giebt a. mit Carbodiphenylimid das *Phenyl-o-toluylenguanidin*, $C_7H_6{<}[NH]_2{>}C{=}NC_6H_5$ (F. 166—167°, weiße Nadeln aus h. A., Prismen aus h. Bzl.), neben Anilin, b. mit Carbodi-p-tolylimid das *p-Tolyl-o-toluylenguanidin*, $C_7H_6{<}[NH]_2{>}C{=}NC_7H_7$ (F. 197—198°, weiße Prismen aus sd. A., ll. in sd. A., l. in h. Aceton, Essigsäure, wl. in Ä.) neben p-Toluidn. — Bei Einw. von zwei Mol. Diimid auf 1 Mol. Orthodiamin entsteht ein Gemisch eines Monamins u. Guanidins, z. B. aus zwei Mol. Carbodiphenylimid u. ein Mol. o-Phenylendiamin: Phenyl-o-

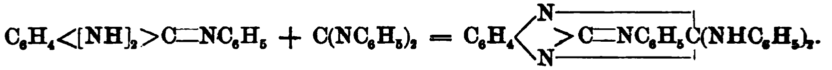
phenylenguanidin (F. 190°) u. symmetrisches Triphenylguanidin, $C_{19}H_{17}N_3$ (F. 144 bis 145°) nach den Gleichungen:

$$\text{a. } C_6H_4(NH_2)_2 + 2C(NC_6H_5)_2 = C_6H_4<[NH]_2>C{=}NC_6H_5 + C_6H_5NH_2 + C(NC_6H_5)_2.$$

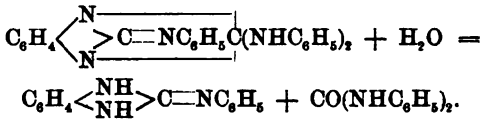
$$\text{b. } C(NC_6H_5)_2 + C_6H_5NH_2 = C_6H_5N{=}C(NHC_6H_5)_2.$$

Die Imidodiamine sind gut krystallisierende, in den meisten Lösungsmitteln l. Körper, destillieren im Vakuum unzersetzt, verhalten sich wie zweisäurige Basen, bilden leicht krystallisierende Salze, sind Säuren gegenüber widerstandsfähig. Derivate und Rkk. der Imidodiamine: 1. *Derivate* des *Phenyl-o-Phenylenguanidin*: a. *Chlorhydrat*, $C_{13}H_{11}N_3.HCl$, weifse, haarförmige Krystalle, ll. in W., A.; b. *Monoacetylderivat*, $C_{13}H_{10}N_3(C_2H_3O)$, (F. 160°, Prismen, ll. in A., Bzl.); c. *Dibenzoylderivat*, $C_{13}H_9N_3(C_7H_5O)_2$ (F. 171°, glänzende, weifse Nadeln aus A.; d. *Mononitrosoverbindung*, $C_{13}H_{10}N_3(NO)$ (hellgelbe, feinnadlige Flocken, beim Erwärmen leicht zersetzlich), mittels konz. Kaliumnitritlsg.; e. *Phenylimidodicarbonylderivat*:

(F. 266°, sintert bei 264°, glänzendweifse Nadeln aus A., unl. in W., PAe.), erhalten durch Erhitzen des Imidodiamins mit Carbanil, C_6H_5NCO. Auch die übrigen Imidodiamine liefern mit Carbanil solche Prodd., welche wahrscheinlich Kondensationsabkömmlinge zweiwertiger Harnstoffe sind. 2. Die isolierten Imidodiamine fixieren beim Erhitzen Carbodiimide, z. B. Phenyl-o-phenylenguanidin das Carbodiphenylimid nach der Gleichung:



Das Prod. ist *Diphenylamidomethylenphenyl-o-phenylenguanidin*, $C_{26}H_{21}N_5$ (F. 188°, weifse, glänzende Nadeln aus h. A., Prismen aus Bzl.). Solcher Pentazoverbb. wurden u. a. dargest.: a. *Di-p-tolylamidomethylenphenyl-o-phenylenguanidin*, $C_{28}H_{25}N_5$ (F. 187°, weifse Nadeln aus sd. A., Prismen aus Bzl.), aus Phenylphenylenguanidin u. Carbodi-p-tolylimid, b. *Di-p-tolylamidomethylen-p-tolyl-o-phenylenguanidin*, $C_{29}H_{27}N_5$ (F. 187,5—188°, Nadeln aus sd. A., weifse Prismen aus sd. Bzl.), aus p-Tolylphenylenguanidin u. Carbodi-p-tolylimid. Diese Pentazoverbb. werden durch Säuren unter Zurückbildung der primären Guanidine u. Bildung von Harnstoffen leicht gespalten, z. B.:



3. *Derivate* des *p-Tolyl-o-phenylenguanidins* (s. o.): a. *Chlorhydrat*, $C_{14}H_{13}N_3.HCl$, weifse Nadeln, ll. in k. A., h. W.; b. *Monacetylverbindung*, $C_{14}H_{12}N_3(C_2H_3O)$ (F. 152°, weifse Nadeln aus h. A.); c. *Dibenzoylverbindung*, $C_{14}H_{11}N_3(C_7H_5O)_2$ (F. 191°, weifse Prismen aus h. A.); 4. *Derivate* des *Phenyl-o-toluylenguanidins* (s. o.): a. *Chlorhydrat*, $C_{14}H_{13}N_3.HCl$, weifse, seidenglzde. Nadeln, ll. in A.; b. *Monacetylderivat*, $C_{14}H_{12}N_3(C_2H_3O)$ (F. 147°, sintert bei 144°, weifse Nadeln aus A.); c. *Dibenzoylverbindung*, $C_{14}H_{11}N_3(C_7H_5O)_2$ (F. 222°), sintert bei 220°, Prismen aus h. A.); 5. Derivate des *p-Tolyl-o-toluylenguanidins* (s. o): a. *Chlorhydrat*, $C_{15}H_{15}N_3.HCl$, weifse, seidenglänzende Nadeln, ll. in A., l. in h. W.; b. *Monacetylderivat*, $C_{15}H_{14}N_3(C_2H_3O)$ (F. 149°, sintert bei 148°, weifse Nadeln aus verd. A.); c. *Dibenzoylderivat*, $C_{15}H_{13}N_3(C_7H_5O)_2$ (F. 201°, sintert bei 198°, weifse Nadeln aus h. A.). — Andere als einfach acetylierte u. einfach nitro-

sierte Derivate von Imidodiaminen waren nicht zu erhalten. Die Acetylderivate sind leicht zersetzlich, nicht aber die benzoylierten Abkömmlinge. (B. **24**. 2498—2525. 21/9. [16/7.] Zürich. Lab. von Prof. V. MERZ.) WACHTER.

Robert Behrend, *Über intramolekulare Umlagerung der Äther einiger Isoaldoxime.* Durch Behandlung des bei 118° schm. *Benzyliso-p-nitrobenzaldoxims* mit Natriumäthylat wird dasselbe in das isomere *p-Nitrobenzylisobenzaldoxim* umgewandelt, welche mit der Ausgangsverbindung eine bei 93—94° schm. Doppelverb. bildet. Die Umlagerung erfolgt nach der Gleichung:

$$NO_2.C_6H_4.\underbrace{CH.N}_{O}.CH_2C_6H_5 = NO_2.C_6H_4.CH_2.\underbrace{CH.N}_{O}.C_6H_5$$

u. ist umkehrbar. Bei Anwendung von viel Natriumäthylat tritt Verharzung ein; man kann dieselbe vermeiden, wenn man das Aldoxim in viel h. absol. A. l., mit einigen Tropfen einer verd. alkohol. Natriumäthylatlsg. versetzt, erwärmt, mit CO_2 behandelt, 24 Stunden in der Kälte stehen läfst, von der ausgeschiedenen Doppelverb. abfiltriert, von neuem mit Natriumäthylat behandelt u. s. f. Die Doppelverb. geht, wenn man die Lsg. in der 30fachen Menge 90%igem A. mit einigen Tropfen konz. HCl versetzt, sofort nach der Gleichung:

$$C_6H_5.\underbrace{CH.N}_{O}.CH_2.C_6H_4.NO_2 + C_6H_4.NO_2.\underbrace{CH.N}_{O}.CH_2.C_6H_5 =$$

$$C_6H_4.NO_2.\underbrace{CH.N}_{O}.CH_2.C_6H_4.NO_2 + C_6H_4.\underbrace{CH.N}_{O}.CH_2.C_6H_5$$

in Benzylisobenzaldoxim u. das swl. *Nitrobenzylisonitrobenzaldoxim* über, welches sich bei 226—228° zers. Vermittels dieser Rk. ist es möglich, den Verlauf der isomeren Umlagerung quantitativ zu verfolgen. Es bilden sich aus 11,7 g Benzyliso-p-nitrobenzaldoxim 10,15 g der Doppelverb., also fast 50% des isomeren Aldoxims. Die Umlagerung des letzteren in das erstere ist eine langsamere, und nur 5% dieses entstehen bei gleicher Behandlung mit Natriumäthylat aus jenem.

Benzyliso-m-nitrobenzaldoxim lagert sich ebenfalls um, und es entsteht *m-Nitrobenzylisobenzaldoxim*, F. 114—115°, bei Behandlung mit Natriumäthylat, von welchem gröfsere Mengen angewendet werden können, ohne dafs Verharzung eintritt. Die beiden Isomeren bilden keine Doppelverb. Die Rk. ist nicht umkehrbar. Das m-Nitrobenzylisobenzaldoxim ist ll. in h. A. u. Bzl., wl. in Ä., fast unl. in PAe.; durch HCl wird es glatt in Benzaldehyd u. *β-m-Nitrobenzylhydroxylamin*, F. 79,5 bis 80°, gespalten; das salzsaure Salz hat F. 145—146°, nach dem Erstarren ist F. weit höher. Die Methode gestattet vom m-Nitrobenzaldehyd u. β-Benzylhydroxylamin leicht zum β-m-Nitrobenzylhydroxylamin zu gelangen.

Es gelang nicht, das *Benzylisoanisaldoxim*, F. 107,5—108,5°, durch Natriumäthylat umzulagern. (A. **265**. 238—46. Leipzig.) BODLÄNDER.

Heinrich Goldschmidt u. **Carl Kjellin**, *Über die isomeren p-Nitrobenzaldoxime.* Das Studium der beiden p-Nitrobenzaldoxime und ihrer Derivate ergab die Strukturidentität der beiden Reihen. Die Annahme, dafs die α-Aldoxime bei der Alkylierung Sauerstoffäther, die β-Aldoxime hierbei nur Stickstoffäther geben, erwies sich als nicht richtig, indem Vff. wohl charakterisierte Sauerstoffäther (s. u.) sowohl der α-, wie der β-Reihe darstellen konnten. 1. *Derivate* des *α-p-Nitrobenzaldoxims:* a. *Carbanilido-α-p-nitrobenzaldoxim*, $\begin{matrix} p\text{-}NO_2.C_6H_4.CH \\ \| \\ C_6H_5.NHCOON \end{matrix}$ (F. 157°, gelblich weifse Blättchen aus h. A., ll. in h. A., Bzl., l. in Ä., wl. in Lg.), erhalten durch Erwärmen (100°) des

Oxims mit Phenylcyanat (gleiche Mol., Bzl.-Lsg.), zersetzt sich mit NaOH in Oxim, Anilin und Kohlensäure. b. *Methyläther*, $\begin{matrix}p\text{-}NO_2.C_6H_4.CH\\ \|\\ CH_3ON\end{matrix}$ (F. 101°, weifse Nädelchen, ll. in k. A., Bzl., Lg., Chlf., Ä., l. in h. W.), erhalten aus α-Oxim, Natriummethylat und Jodmethyl (methylalkoh. Lsg.) bei gewöhnlicher Temperatur. c. *Äthyläther*, $C_9H_{10}N_2O_3$ (F. 107—108°, fast farblose Tafeln, anscheinend tetragonal, ll. in A. etc.), aus Oxim, Natriumäthylat und Äthyljodid durch Erwärmen. 2. *β-p-Nitrobenzaldoxim*, $\begin{matrix}p\text{-}NO_2.C_6H_4.CH\\ \|\\ NOH\end{matrix}$ (F. 170—176°, glänzende Tafeln aus h. Essigäther, l. in h. A.) erhalten aus dem isomeren α-p-Nitrobenzaldoxim durch Einleiten von Salzsäuregas in die äth. Lsg. desselben und Eintragen des ausgeschiedenen Chlorhydrats des β-p-Nitrobenzaldoxims, $NO_2.C_6H_4.CHNOH.HCl$ (F. 116° unter Zers., weifse Nadeln) in Sodalsg. — Derivate: a. *Carbanilido-β-p-nitrobenzaldoxim*, $\begin{matrix}p\text{-}NO_2.C_6H_4.CH\\ \|\\ NOCONHC_6H_5\end{matrix}$ (F. 94°, zitronengelbe, rektanguläre Nädelchen aus Bzl., wl. in k. A.), erhalten mittels Phenylcyanat, wird durch NaOH zersetzt in β-p-Nitrobenzaldoxim, Anilin, CO_2, p-Nitrobenzonitril und etwas Diphenylharnstoff. b. *N-Methyläther:* $\begin{matrix}p\text{-}NO_2.C_6H_4.CH\\ | \;>O\\ N.CH_3\end{matrix}$ (F. 205°, zitronengelbe Nadeln, anscheinend Rhomboeder aus h. A., wl. in Lg., Bzl., Ä., k. A.), erhalten durch Behandeln des β-Oxims mit Natriummethylat und Jodmethyl in methylalkoh. Lsg. neben kleinen Mengen des Sauerstoffäthers (F. 67—68° s. u.). c. *N-Äthyläther*, $C_9H_{10}N_2O_3$ (F. 119—120°, zitronengelbe Nadeln aus h. A., ll. in w. A., Bzl.), erhalten aus dem β-Oxim mittels Natriumäthylat und Jodäthyl in alkoh. Lsg., neben O-Äthyläther (F. 70—71° s. u.). d. *O-Methyläther* des *β-p-Nitrobenzaldoxims*, $\begin{matrix}p\text{-}NO_2.C_6H_4.CH\\ \|\\ NOCH_3\end{matrix}$ (F. 67—68°, farblose, lanzettförmige Nädelchen aus Lg.), erhalten durch Behandeln des Silbersalzes des β-Oxims (grünlich-gelber Nd.) mit Ä. und Jodmethyl. e. *O-Äthyläther*, $C_9H_{10}N_2O_3$ (F. 70—71°, farblose Nädelchen aus Lg.) erhalten aus dem feuchten Silbersalz und Jodäthyl. — Beide letztere Sauerstoffäther der β-Reihe wurden durch Lösen in Schwefelkohlenstoff, Hinzufügen von etwas Jod und Erwärmen (100°, einige Stunden) vollständig in die isomeren α-Verbb. umgewandelt, so dafs aus dem Äther vom F. 67—68° der isomere vom F. 101°, aus jenem vom F. 70—71° jener vom F. 107° resultierte. — Nach den Molekulargewichtsbestimmungen (Gefrierpunktsmethode in der Beckmann'schen Versuchsanordnung) ist bei den Sauerstoffäthern der α- und β-Aldoxime Polymerie ausgeschlossen. (B. **24**. 2547—56. 21/9. [27/7.] Zürich. Chem.-anal. Lab. d. Polytech.) Wachter.

Alexander Drory, *Zur Kenntnis des o-Cyanbenzylchlorides und des o-Cyanbenzalchlorides.* A. Wie die von Gabriel u. Day aus dem o-Cyanbenzylrhodanid, $CN.C_6H_4.CH_2SCN$, mittels konz. Schwefelsäure erhaltene Base sich Alkalien gegenüber wie ein Mercaptan (I) (o-Cyanbenzylmercaptan), Säuren gegenüber wie eine Base (II) (Thiophtalimidin)

I	II	III	IV
$C_6H_4<\begin{matrix}CN\\ CH_2.SH\end{matrix}$	$C_6H_4\begin{matrix}\diagup C:NH\\ \quad >S\\ \diagdown CH_2\end{matrix}$	$CN.C_6H_4.CH_2.SeH$	$C_6H_4\begin{matrix}\diagup C:NH\\ \quad >Se\\ \diagdown CH_2\end{matrix}$

verhält, so ist nach den Unterss. des Vf. auch in der entsprechenden Selenverb. ein leicht bewegliches Wasserstoffatom vorhanden, und tritt diese ebenfalls als Mercaptan (III) (o-Cyanbenzylselenmercaptan), bezw. als Base (IV) (Selenophtalimidin) (s. u.) auf. Zur Gewinnung dieser Verb. wurde zunächst durch Vermischen der alkoh. Lsgg. molekularer Mengen von o-Cyanbenzylchlorid u. Selencyankalium das *o-Cyanbenzyl-*

selencyanid, $CN.C_6H_4.CH_2.SeCN$ (F. 121°, Zers. gegen 200°, bräunliche Nadeln aus A., farblose rhomboedrische, bezw. prismatische Krystalle aus Bzl., l. in A., Ä., Lg. etc.) dargestellt, das am besten durch Eintragen in konz. Schwefelsäure in *Selenophtalimidin* (o-Cyanbenzylselenmercaptan) C_8H_7NSe (s. o.), (leicht zersetzliches gelbes bis bräunliches Öl von widerlichem Geruch, l. in Chlf., Lg., Bzl. etc. übergeführt wird. Derivate des Selenophtalimidins: 1. Salze, krystallisieren gut aus A. in prismatischen Nadeln. a. *Salzsaures Salz*, Nadeln, wl. in W., A. b. *Pikrat*, $C_8H_7NSe.C_6H_2(NO_2)_3OH$ (Zers. gegen 170°, krystallinisches, grünliches Pulver aus A., swl. in A.). c. *Bromhydrat*, C_8H_8NSeBr (F. 264°, farblose Nadeln, wl. in W.). 2. Selenophtalimidinperjodid, $C_8H_8NSeJ_2$ (F. 223° unter Zers., glänzende, dunkelviolette Nädelchen aus A.), erhalten durch Erhitzen (100°, 5 Stunden) von o-Cyanbenzylselencyanid mit Jodwasserstoffsäure (D. 1,7) neben Spuren von o-Cyanbenzyljodid. 3. *o-Cyanbenzylselenmercaptanmethyläther*, $CN.C_6H_4.CH_2.SeCH_3$ (K. 180—200°, gelbbraunes Öl von unangenehmem Geruch), erhalten durch Behandeln einer alkoh., alkal. Lsg. von Selenophtalimidinchlorhydrat mit Jodmethyl. 4. *o-Cyanbenzyldiselenid*, $CN.C_6H_4.CH_2—Se—Se.CH_2.C_6H_4.CN$ (F. 108—110° unter Zers., Nadeln aus Ä., l. in A., Bzl., Chlf., CS_2), erhalten durch Behandeln von Salzlgg. des Selenkörpers, C_8H_7NSe, mit Natronlauge. — Wie die Fähigkeit der Salzbildung mit Säuren den Körper C_8H_7NSe als Base charakterisiert, so zeigt sich hingegen sein Mercaptancharakter in der Alkalilöslichkeit und in der Überführbarkeit in einen Ä. (3) und ein Diselenid (4). — 5. *Selenophtalid*, $C_6H_4<{CH_2 \atop CO}>Se$ (F. 58°, farblose Blättchen aus A., l. in A., Bzl., Ä.), erhalten durch Einw. von alkoh. Kali auf eine alkoh. Lsg. von Selenophtalimidin unter Ammoniakentwickelung. — o-Cyanbenzylchlorid läßt sich nicht wie die betreffenden m- und p-Verbb. durch Einw. von Kupfer- und Silbernitrat in o-Cyanbenzaldehyd überführen, sondern es entsteht hierbei Phtalid (K. 281°), was aber nur durch die Einw. des W. veranlaßt wird. — Durch Abspaltung aus dem Cyanbenzylselencyanid mittels rauchender Bromwasserstoffsäure, bequemer durch Einw. von Brom auf o-Tolunitril entsteht o-Cyanbenzylbromid, $CN.C_6H_4.CH_2Br$ (F. 76°, monosymmetrische, farblose prismatische Krystalle, teils rhomboederähnlich.

B. Bei den Unterss. mit o-Cyanbenzalchlorid (K. 260—263°, D^{18}. 1,292) wurden folgende Resultate erhalten: 1. Beim gelinden Erwärmen von 10 g o-Cyanbenzalchlorid mit 40 g Bzl. und 7 g Aluminiumchlorid tritt Kondensation zu *o-Cyantriphenylmethan*, $(C_6H_5)_2CH.C_6H_4CN$ (F. 89°, weiße Nädelchen, l. in A., Ä., Chlf. etc., unl. in Lg., W.) ein, welches bei der Verseifung die *Triphenylmethan-o-carbonsäure*, $(C_6H_5)_2CH.C_6H_4.CO_2H$ (F. 162°, sintert bei 158°, weiße Nadeln aus sd. Eg.), liefert. 2. Beim Erhitzen (180°) von o-Cyanbenzalchlorid (2 Tle.) mi trokenem Natriumacetat wurden geringe Mengen von *o-Cyanzimmtsäure*, $CN.C_6H_4.CH:CH.CO_2H$ (F. 252°, farblose Nadeln aus A., l. in A., Ä., Eg., Chlf., Bzl., unl. in W.), erhalten. (B. **24**. 2563—74. 21/9. [29/7.] Berlin. I. Univ.-Lab. Nr. 832.) WACHTER.

Heinrich Goldschmidt u. **Hermann Stöcker**, *Die Homologen des Benzhydrylamins.* Um zu untersuchen, ob und welchen Einfluß die Substitution an verschiedenen Stellen aromatischer Verbb. auf die optische Aktivität ausübt, haben Vff. Homologe des Benzhydrylamins dargestellt, optisch aktive Verbb. durch Spaltung nach der Weinsäuremethode aber nicht erhalten.

I. *p-Tolylhydrylamin* aus p-Ditolylketoxim mittels Reduktion, $(CH_3.C_6H_4)_2CH.NH_2$, Tafeln aus Lg., F. 93°, ll. in Ä., A. und h. Lg., Chlorhydrat, $C_{15}H_{17}N.HCl$, Nadeln aus h. W., F. 235°, Acetylverb. $(CH_3.C_6H_4)_2CH.NH.C_2H_3O$, Nadeln aus A., F. 159°. *p-Tolylhydrylharnstoff*, $CO(NH_2)NH.CH(C_6H_4.CH_3)_2$, Nädelchen aus verd. A., F. 152°. II. *p-Homobenzhydrylamin*, $CH_3C_6H_4.CH(C_6H_5).NH_2$, fl., K_{723}. 296°, wl. in W., Chlorhydrat, $C_{14}H_{15}N,HCl$, quadr. Prismen aus h. W., Platinsalz, $(C_{14}H_{15}N)_2.H_2PtCl_6$, hellgelber, krystallinischer Nd., F. 119°, wl. in W., ll. in A., Acetylverb., $C_{16}H_{17}NO$,

Nadeln aus A., F. 131°. *p-Homobenzhydrylharnstoff*, $CH_3.C_6H_4.CH.(C_6H_5)NH.CO.NH_2$, Nadeln aus verd. A., F. 158°. *p-Homobenzhydrylthioharnstoff*, $C_{15}H_{16}N_2S$, Nadeln aus A., wl. in Ä., F. 100—101°. *p-Homobenzhydrylphenylharnstoff*, $CH_3.C_6H_4.CH(C_6H_5).NH.CO.NH.C_6H_5$, Nädelchen aus h. A., F. 206°. III. *o-Homobenzhydrylamin*, $CH_3.C_6H_4.CH(C_6H_5)NH_2$, Öl, K_{721}. 299°, Chlorhydrat, $C_{14}H_{15}N.HCl$. Nadeln, F. 249°, zll. in W., Acetylverb., $C_{16}H_{17}NO$, Säulen aus A., F. 124°. *o-Tolylphenylketoxim*, $CH_3.C_6H_4.C(C_6H_5)NOH$, Nadeln aus A., F. 95—98°, enthielt jedenfalls die beiden stereoisomeren Oxime. IV. *m-Homobenzhydrylamin* Öl, K_{724}. 299°, Chlorhydrat, $C_{14}H_5N.HCl$, Nadeln, F. 243°, zll. in W., Acetylverb., $C_{16}H_{17}NO$, Nadeln aus A., F. 97°. *m-Tolylphenylketoxim*, $C_{14}H_{13}NO$, F. 100—101°. (B. **24.** 2797—2808.. 21/9. [14/8.] Zürich. Chem.-anal. Lab. d. Polyt.) Wagner.

C. Liebermann u. **A. Hartmann**, *Über die Kondensation der Allozimmtsäure mit Phenolen.* (Vorläufige Mitteilung). Wie sich nach den Verss. von G. Krämer und A. Spilker (**90.** II. 1009) das Styrol bei Ggw. von Schwefelsäure mit den Homologen des Bzl. additionell verbindet, und nach Königs (**91.** I. 410) auch andere ungesättigte und diesen verwandte KW-stoffe (Isoamylen, Naphtalinbihydrür, Terpentinöl), sich mit Phenolen vereinigen, so kondensiert sich auch die Allozimmtsäure mit größter Leichtigkeit mit den Phenolen (Phenol, Resorcin, Pyrogallussäure, Phloroglucin). 1. Giebt man zu in 10 g Phenol und 5 ccm Eg. gelöster Allozimmtsäure (10 g) unter sorgfältiger Kühlung eine Mischung von 10 ccm englischer Schwefelsäure und 5 ccm Essig, so tritt sofort eine gelbliche, später rotgelbe Färbung auf, und es lassen sich nach viertägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur mittels Sodalsg. bezw. Ä. gewinnen: a. *Oxydiphenylpropionsäure* (I oder weniger wahrscheinlich II), $C_{15}H_{14}O_3$ (F. 151°, Blättchen, ll. in A., l. in Bzl.). b. *Phenylhydrocumarin* (III), $C_{15}H_{12}O_2$ (F. 82°, K. ca. 237°, farblose Nädelchen aus PAe., ll. in A., unl. in Sodalsg., indifferent):

I	II	III
$C_6H_5.CH.CH_2.CO_2H$ $C_6H_4.OH$ (an CH)	$C_6H_5.CH_2.CH.CO_2H$ $C_6H_4.OH$ (an CH)	$C_6H_5.CH.CH_2.CO$ C_6H_4——O

2. Aus Allozimmtsäure und Resorcin entsteht unter obigen Bedingungen in noch lebhafterer Rk. (Färbung tief orangerot), *Phenyloxyhydrocumarin*, $C_{15}H_{12}O_3$ (indifferente, gelbe, aus Kryställchen bestehende Masse durch Lösen in Bzl. und Zusatz von Lg., fast unl. in PAe., unl. in W., ll. in A., Bzl. etc.). 3. Mit Allozimmtsäure kondensieren sich ferner: Pyrogallol und Phloroglucin, nicht aber Xylol, wahrscheinlich infolge der Unlöslichkeit des letzteren in Eg. — Unter den folgenden Bedingungen läßt sich auch Zimmtsäure mit Phenol kondensieren. Es wurden 5 g Zimmtsäure, 5 g Phenol, 7 ccm Schwefelsäure und 7 ccm Eg. einige Stunden auf dem schwach sd. Wasserbad erhitzt und als Prod. das Phenylhydrocumarin (F. 82°) isoliert. Letzterer Körper entsteht auch in kleinen Mengen, wenn die Einw. in der Kälte vor sich geht. — Auch mit anderen Phenolen kondensiert sich die Zimmtsäure in der Wärme leicht. (B. **24.** 2582—87. 21/9. Berlin. Organ. Lab. d. techn. Hochsch.) Wachter.

C. Liebermann und **H. Sachse**, *Über Dijodzimmtsäure.* Während Jod in CS_2-Lsg. sich an Zimmtsäure nicht anlagert, erweist sich die dreifache Bindung reaktionsfähiger, indem bei Anwendung gleicher Moleküle Phenylpropiolsäure und Jod in Schwefelkohlenstofflsg. die Addition, wenn auch sehr langsam (zuletzt unter Mitwirkung des Sonnenlichtes), von statten geht. Die hierbei erhaltene Dijodzimmtsäure, $C_6H_5.CJ{:}CJ.CO_2H$ (F. 171°, silberglänzende Blättchen, ll. in A., l. in verd. Na_2CO_3), giebt ein in Nädelchen krystallisierendes Natronsalz, ein l. Bariumsalz u. wird durch Natriumamalgam zu Hydrozimmtsäure reduziert. — Phenylpropiolsäuremethylester addiert in gleicher Weise Jod zu Dijodzimmtsäuremethylester, $C_6H_5.CJ{:}CJ.CO_2CH_3$ (F. 77°, silberglänzende Blättchen aus A. durch Zusatz von W.). — Die größere

Reaktionsfähigkeit der dreifachen Bindung der doppelten Bindung gegenüber zeigt sich z. B. auch daran, dafs Acetylendicarbonsäure beim Erhitzen der alkoh. Lsg. mit Jod leicht das Jodid HOCO.CJ:CJ.CO_2H (Nädelchen) giebt. (B. **24**. 2588—89. 21/9. [1/8.] Berlin. Organ. Lab. d. techn. Hochsch.). Wachter.

J. Homans, R. Steltzner und **A. Sukow**, *Über einige Derivate der Truxillsäuren.* Durch Behandeln der drei Truxillsäuren mit möglichst wenig rauchender Salpetersäure (D. 1,52) erhielten Vff. folgende Nitrotruxillsäuren: 1. Aus α-Truxillsäure zwei isomere Mononitrosäuren, und zwar: a. a-Nitrotruxillsäure, $[C_9H_7(NO_2)O_2]^2$ (F. 228—229°, Prismen, ll. in A., Ä., Eg., wl. in Bzl.), wird aus der Mutterlauge der b-Säure durch W. gefällt. Die Lsg. in Soda wird von $KMnO_4$ in der Kälte nicht angegriffen. Die Salze krystallisieren nicht. Derivate: α. a-Nitro-α-truxillsäureäthylester, $[C_9H_6(NO_2)O_2C_2H_5]^2$ (F. 138°, gelbe Nädelchen aus A.); β. *Salzsaure a-Amido-α-truxillsäure*, $[C_9H_7(NH_2)O_2.HCl]^2$ (sll. Nädelchen); γ. *a-Amido-α-truxillsäure*, $[C_9H_7(NH_2)O_2]^2$ (silberglänzende Blättchen durch Fällung mit Natriumacetat, sll. in W.). b. b-Nitro-α-truxillsäure, $[C_9H_7(NO_2)O_2]^2$, (F. 290° unter Zers., weifser, körniger Nd., in fast allen Lösungsmiteln unl. oder wl.). Derivate derselben: α. Silbersalz, $[C_9H_6(NO_2)O_2Ag]^2$, weifser, feinkörniger Nd. β. Bariumsalz mit 1H_2O, hellgelbliche Nadeln, ll. in W. γ. *Salzsaure b-Amido-α-truxillsäure*, $[C_9H_7NH_2.O_2.HCl]^2$, Nadeln, schwerer in W. l. als die entsprechende a-Säure (s. o.). δ. *b-Amido-α-truxillsäure*, $[C_9H_7(NH_2)O_2]^2$, Nadeln aus W. ε. *b-Diazo-α-truxillsäurenitrat*, $[C_9H_7(N_2NO_3)O_2]^2$ (gelbliche Nädelchen, ziemlich ll. in W., verpufft schwach auf dem Platinblech, giebt mit β-naphtoldisulfosaurem Natron einen Azofarbstoff, welcher Wolle schön ponceaurot färbt, aber kein direkter Baumwollfarbstoff ist. η. *b-Oxy-α-truxillsäure*, $[C_9H_7(OH)O_2]^2$ (F. über 360°, farblose, krystallinische Flocken aus A.), erhalten durch Einw. von $NaNO_2$ auf die Lsg. von Amidosäurechlorhydrat in konz. Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser und Kochen. ϑ. *b-Acetyloxy-α-truxillsäure*, $[C_9H_7(OC_2H_3O)O_2]^2$ (F. 244°, Nadeln aus Eg.), mittels Essigsäureanhydrid und Natriumacetat. — 2. β- und γ-Truxillsäure gaben nur je eine Mononitrosäure, und zwar: a. Nitro-β-truxillsäure, $C_9H_7NO_4$ (F. 216°, umkrystallisiert aus 90% ig. A.; ll. in Ä., Eg., Chlf.). b. Nitro-γ-truxillsäure, $C_9H_7NO_4$ (F. 293°, Prismen, ll. in A., Eg., unl. in Bzl.), die Lsg. in Soda reduziert nach längerer Zeit $KMnO_4$. (B. **24**. 2589 bis 2592. 21/9. [1/8.] Berlin. Organ. Lab. d. techn. Hochsch.). Wachter.

Ernst Täuber u. **Richard Löwenherz**, *Über Dimethylcarbazol.* Die **91**. I. 925 beschriebene Verb., Nädelchen aus Bzl., F. 219°, wird nach Darst. und Eigenschaften näher beschrieben. Das Pikrat hat F. 192°, die Nitrosoverb. F. 106°, die Acetylverb., $C_{16}H_{15}NO$, Nadeln aus A., F. 129°. Mit Oxalsäure entsteht graugelbe Schmelze, beim Schütteln der Eisessiglösung mit Chinon u. konz. H_2SO_4 indigoblaue Lösung. (B. **24**. 2597—99. 21/9. [5/8.] Berlin. Org. Lab. d. techn. Hochsch.) Wagner.

Julius Ephraim, *Über einige Abkömmlinge des Desoxybenzoins.* Beim Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Phenylessigsäure-o-carbonsäure, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2.CO_2H}{CO_2H}$, in Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat auf 180—190° wurde eine zweibasische Säure, $C_{16}H_{12}O_5$, vom F. 238—239° erhalten, die durch Wasseraufnahme aus dem wahrscheinlich zuerst gebildeten Körper $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{C}{CO}>O\genfrac{}{}{0pt}{}{=\!=\!=CH}{CO_2H}>C_6H_4$ entstanden ist und demnach die Konstitution $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CO}{CO_2H}\genfrac{}{}{0pt}{}{-\!-\!-CH_2}{CO_2H}>C_6H_4$ einer *Desoxybenzoïn-o-dicarbonsäure* besitzt. Durch HJ wird die Säure zu der von Dobreff dargest. Dibenzyl-o-dicarbonsäure, $C_6H_4<\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_2}{CO_2H}\genfrac{}{}{0pt}{}{-\!-\!-CH_2}{CO_2H}>C_6H_4$, F. 225°, reduziert. Alkoh. NH_3 führt die Säure unter Aufnahme von 1 Mol. NH_3 in *Desoxybenzoïn-o-dicarbonimidosäure*,

$C_{16}H_{11}O_3N$, über, u. diese bildet, mit Phosphoroxychlorid erwärmt, nicht, wie erwartet worden war, ein chlorhaltiges Isochinolinderivat, sondern einen chlorfreien, indifferenten Körper der Zus. $C_{16}H_9O_2N$, der durch Wasseraustritt aus der Imidocarbonsäure entstanden ist und wahrscheinlich die Konstitution $C_6H_4{<}\begin{smallmatrix}——C{=}CH \\ CO—N—CO\end{smallmatrix}{>}C_6H_4$ besitzt.

Behandlung mit A. u. HCl verwandelt die Desoxybenzoïn-o-dicarbonsäure nicht in ihren Äthyläther, sondern in einen gegen Alkalien in der Kälte indifferenten Körper der Zus. $C_{16}H_{10}O_4$, F. 260°, welcher das *innere Anhydrid* der Säure darst. u. die Konstitution $C_6H_4{<}\begin{smallmatrix}CH_2——CO \\ CO—O—CO\end{smallmatrix}{>}C_6H_4$ besitzt.

Hydroxylamin reagiert mit der Desoxybenzoïndicarbonsäure, welche eine CO-Gruppe in der Seitenkette besitzt, unter Bildung einer bei 229—230° schm. Säure der Zus. $C_{16}H_{11}O_4N$, welche durch Wasseraustritt aus der ursprünglich gebildeten Oximidoverb. entstanden ist u. ein Oximidolakton darst.

Natriumamalgam reduziert die Ketongruppe der Desoxybenzoïndicarbonsäure nicht wie HJ zur CH_2-Gruppe, sondern zu CH(OH), wobei ursprünglich die *Toluylenhydrat-o-dicarbonsäure*, $CO_2H.C_6H_4.CH(OH).CH_2.C_6H_4.CO_2H$, entsteht, die aber durch Wasserabspaltung in ihr *Lakton*, $C_{16}H_{14}O_4$, übergeht; dasselbe krystallisiert nach Fock monoklin (a : b : c = 0,8962 : 1 : 0,7478, β = 61° 43′). Es ist eine einbasische Säure u. giebt beim Kochen mit Barytwasser das Bariumsalz der zweibasischen Toluylenhydratdicarbonsäure.

Neben der Desoxybenzoïndicarbonsäure entsteht aus Phtalsäureanhydrid und Phenylessigsäurecarbonsäure in kleiner Menge ein bei 250° schm. Körper $C_{16}H_{10}O_4$, der durch alkoholisches Kali in eine Säure $C_{16}H_{12}O_5$, F. 196°, verwandelt wird, die vielleicht mit der Desoxybenzoïn-o-dicarbonsäure isomer ist. (B. **24**. 2820—27. Berlin I. Univ.-Lab.) Bodländer.

R. Meyer, *Notiz über die Einwirkung von Phtalylchlorid auf Phenole.* Im allgemeinen entstehen nicht Phtaleïne, sondern Phtalsäureäther. Die **91**. II. 24 beschriebene Substanz aus β-Naphtol u. Phtalylchlorid ist auch größtenteils Phtalsäure-β-naphtoläther. (B. **24**. 2600. 21/9. [1/8.] Braunschweig. Techn. Hochsch.) Wagner.

C. Engler, *Über die Pyridylketone.* Mit Rücksicht auf die Beziehungen zu den Alkaloiden hat Vf. das Studium der Pyridylketone aufgenommen u. durch Reduktion Coniin etc. erhalten (s. die nächsten Referate). (B. **24**. 2525—27. 21/9. [17/7.] Karlsruhe. Techn. Hochsch.) Wagner.

C. Engler und **P. Rosumoff**, *Das α-Methylpyridylketon.* Wurde aus pikolinsaurem u. essigsaurem Ca (letzteres mit ca. 33% Überschuß) durch Destillation von Portionen zu 30 g gewonnen und als Hydrazon, besser als Phenylhydrazinsulfosäure gereinigt.

α-Methylpyridylketon, $N.C_5H_4.CO.CH_3$, fl., K. 192°, lfl. im Wasserdampf, ll. in A., Ä., Pikrat, gelbe Nädelchen, F. 131°, Hg-Doppelsalz, F. 150°, Jodmethylat, F. 161°, Jodäthylat, F. 205°, Chlorjodadditionsprod., F. 116°; Oxim, $C_7H_8N_2O$, Nadeln aus Ä.-Bzn., l. in h. W., F. 120°, Hydrazon, $C_{13}H_{13}N_3$, gelbe Krystalle aus h. A., F. 155°, Phenylhydrazinsulfosäureverb., $C_{13}H_{13}S_2N_3O_3$, F. über 300°, unl. in A., Ä. etc. Die Reduktion mit Na-Amalgam giebt ein Pinakon u. ein Pinakolin. (B. **24**. 2527—29. 21/9. [17/7.] Karlsruhe. Techn. Hochschule.) Wagner.

C. Engler u. **F. W. Bauer**, *Über das α-Äthylpyridylketon und dessen Überführung in Pseudoconhydrin.* Wurde dargestellt, wie das Methylketon, $NC_5H_4.CO.C_2H_5$, fl., K. 205°, l. in A., Ä., kl. in W., $C_8H_9NO.HgCl_2$, Krystalle aus h. $HgCl_2$-Lsg., Jodäthylat, F. 160°, Chlorjodverb. F. 124°, gelber Nd., Oxim, $C_8H_{10}N_2O$, Nadeln aus Ä. durch etwas Bzn., F. 106°, l. in W. Benzoylverb. des Oxims, $C_8H_9N_2O.C_6H_5CO$,

Krystalle aus PAe. oder Bzl., F. 69°, Acetylverb. $C_8H_9N_2O.C_2H_3O$, F. 46°, Phenylhydrazon des Ketons, $C_{14}H_{15}N_3$, hellgelbe Nädelchen aus A., F. 142°, Phenylhydrazinsulfosäure des Ketons, F. 268°.

Natriumamalgam in verd., alkoh. Lsg. reduziert zu *α-Äthylpyridylalkin-(α-Äthylpyridylcarbinol)*, $C_5H_4N.CHOH.CH_2.CH_3$, K. 213—216°, welches sich an der Luft oxydiert. Gleichzeitig entsteht das Pinakon des α-Äthylpyridylketons, $C_{16}H_{20}N_2O_2$, Nadeln aus h. A., F. 135—136°. Reduziert man mit Zn-Staub in alkoh. Lsg., so entsteht wesentlich das Alkin, reduziert man durch Natrium in alkoh. Lsg., so wird auch der Kern reduziert u. *α-Äthylpiperylalkyl (Pseudoconhydrin)*, $C_5H_9NH.CHOH.CH_2.CH_3$, im einzelnen Falle auch Coniin gebildet.

Das so gewonnene α-Äthylpiperylalkyl wurde mit dem Merck'schen Pseudoconhydrin aus Conium maculatum (vergl. Ladenburg, **91.** II. 177) verglichen, eine kleine Differenz —2°— zeigt sich im F., der möglicher Weise auf der Inaktivität des künstlichen Präparates beruht. (B. **24.** 2530—36. 21/9. [17/7.] Karlsruhe. Technische Hochschule.) Wagner.

C. Engler u. **H. Majmon**, *Das α-Propylpyridylketon.* Darstellung wie bei dem Methylketon. *α-Propylpyridylketon*, $NC_5H_4.CO.CH_2.CH_2.CH_3$, fl., K. 216—220°, wird an der Luft grün, Platinsalz, $(NC_9OH_{11})_2H_2PtCl_6$, gelbe Blättchen, unl. in W. u. A., $HgCl_2$-Salz, F. 78°; Jodmethylat, gelbe Nadeln aus A. durch Ä., F. 79°, ll. in A. u. A., Chlorjodverb. gelbe Blättchen, F. 85°; Oxim, $NC_5H_4.C(NOH)C_3H_7$, Nadeln aus PAe., F. 48°, dessen Benzoat $C_{16}H_{16}N_2O_2$, gelbliche Blättchen aus Bzl., F. 56—57°, ll. in h. W., Ä., A., Phenylhydrazon, F. 82°, ist unbeständig, die Phenylhydrazonsulfosäure, $C_{15}H_{17}N_3O_3S$, gelbe Nadeln, F. 251°, l. in A. u. Ä. Durch Reduktion mit Na-Amalgam liefert das Pinakon, $C_{18}H_{24}N_2O_2$, Nadeln aus h. A., F. 146°, und *α-Pyridylpropylalkin (Propyl-α-pyridylcarbinol)*, $C_5H_4N.CH(OH).CH_2.CH_2.CH_3$, F. 212—224°. (B. **24.** 2536—38. 21/9. [17/7.] Karlsruhe. Techn. Hochschule.) Wg.

C. Engler, *Notizen über die β-Ketone des Pyridins.* Entsprechend dem β-Methylpyridylketon (Engler u. Kiby, **89.** I. 473) wurde die Äthyl- u. Propylverb. dargestellt. *β-Äthylpyridylketon*, $C_5H_4N.CO.C_2H_5$, fl., K. 230—232°, l. in A. u. Ä., Phenylhydrazon, $C_{14}H_{15}N_3$, gelbe Nadeln aus A., F. 145°, Phenylhydrazonsulfosäure, $C_{14}H_{15}N_3O_3S$, hellgelbe Nädelchen, F. 235°, $HgCl_2$-Salz, $C_8H_9NO.HgCl_2$, F. 130°, Oxim, Nadeln aus Ä. durch Lg., F. 115°. *β-Propylpyridylketon*, $C_9H_{11}NO$, fl., K. 246—252°, l. in A., Ä., Phenylhydrazon, $C_{15}H_{17}N_3$, gelbe Krystalle, l. in A., F. 182°, Phenylhydrazonsulfosäure, schwefelgelbe Kryställchen, F. 283°, $HgCl_2$-Salz, F. 173°, Jodäthylat gelbliche Krystalle, F. 192°. Die Ketone zeigen folgende Regelmäſsigkeit der KK.:

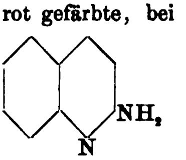
	α	β
Methylpyridylketon	192	220
Äthylpyridylketon	205	230—232
Propylpyridylketon	216—220	246—252.

(B. **24.** 2539—41. 21/9. [17/7.] Karlsruhe. Techn. Hochschule.) Wagner.

Eugen Lellmann u. **W. Lippert**, *Über eine Bildungsweise der Chinolinbasen.* Azobenzol, Amidoazobenzol u. p-Azobenzol liefern beim Erhitzen mit Glycerin und H_2SO_4 Chinolin, resp. Toluchinolin; bei Verw. von Amidoazobenzol entsteht neben Chinolin das Pseudophenanthrolin. (B. **24.** 2623—24. 21/9. [11/8.] Tübingen. Univ.-Laboratorium.) Wagner.

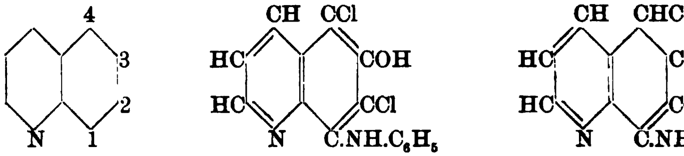
Julius Ephraim, *Zur Darstellung der Amidochinoline.* Um Amidochinoline zu erhalten, wurde die von Friedländer, Knorr u. a. angegebene Rk. benutzt, nach welcher α- u. γ-Halogenderivate des Chinolins mit substituierten Aminen Alkylamidochinoline geben. Ersetzt man, was im Falle der Verbb. mit Phenylhydrazin

leicht gelingt, die substituierende Gruppe durch Wasserstoff, so entstehen Amidochinoline. α-Chlorchinolin gab mit Phenylhydrazin das bei 191° schm. *Phenylhydrazo-α-chinolin*, $C_9H_6N.NH.NH.C_6H_5$; weifse Nadeln, die sich schnell bräunlich färben; in A. wl., in Chlf. u. Eg. ll., in Ä. fast unl. sind. Schon an der Luft oder durch Eisenchlorid wird die Verb. zu *Phenylazo-α-chinolin*, $C_9H_6N.N:N.C_6H_5$, oxydiert; rot gefärbte, bei 93° schm. Nadeln, die in Eg., A. u. Ä. ll. sind. Durch Erhitzen des Hydrazokörpers mit HJ u. rotem Phosphor im geschlossenen Rohre auf 180° erfolgt Spaltung in Anilin und *α-Amidochinolin* (s. nebenst. Formel), eine violett gefärbte krystallinische M. vom F. 114°, die in A., Ä., Chlf., Bzl. ll. ist. — Weitere Amine des Chinolins sollen nach der angegebenen Methode dargestellt und untersucht werden. (B. **24.** 2817—20. Berlin. I. Univ.-Lab.) Bodländer.



Th. Zincke u. **H. Müller**, *Über die Einwirkung von Chlor auf Oxychinoline. Erste Mitteil. Einwirkung von Chlor auf B-3-Oxychinolin (p-Oxychinolin).* Über die Einw. von Chlor auf B-1-Oxychinolin (o-Oxychinolin) werden die Resultate von A. Hebebrand (**88.** 1618) rekapituliert. Dieselben ergeben weniger deutlich die erwartete Analogie zwischen den Oxychinolinen u. den Naphtolen, wie die am p-Oxychinolin oder B-3-Oxychinolin erhaltenen. Für die Bezeichnung ist das Schema I zu Grunde gelegt.

I II III

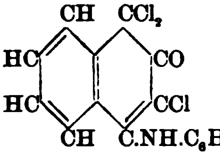


Bei der Chlorierung von B-3-Oxychinolin entstehen *B-4-3-Chloroxychinolin*, F. 198°, u. *B-1-2-4-3-Tetrachlorketo-1-2-hydrochinolin*, das mit 1 Mol. W. krystallisiert u. bei 200° unter Zers. schm. Das nach der Analogie mit dem β-Naphtol erwartete *Dichlor-B-3-Ketochinolin* wurde nicht erhalten. Von dem B-4-3-Chloroxychinolin wurden das salzsaure u. das schwefelsaure Salz, das mit 2 Mol. W. krystallisierende Platindoppelsalz u. die bei 102° schmelzende Acetylverb. analysiert. Das *B-2-4-3-Dichloroxychinolin*, F. 217°, wurde aus dem Tetrachlorketohydrochinolin durch Behandlung mit Natriumdisulfit erhalten; sein salzsaures Salz krystallisiert mit 2 Mol. W., das Platindoppelsalz wasserfrei, das Acetylderivat hat F. 130°. Wird Tetrachlorketochinolin mit W. u. Natriumdisulfit gekocht, so entsteht *B-1-2-4-3-Trichloroxychinolin*, F. 244°, dessen salzsaures Salz 1 Mol. W. enthält u. dessen Acetylverb. bei 139° schmilzt. Das Trichlorketochinolin verhält sich gegen Anilin genau wie das β-Trichlor-β-keton der Naphtalinreihe, indem es wie dieses damit ein Anilidoderivat giebt, das alkalilöslich ist u. in eine Acetylverb. übergeführt werden kann. Das *B-1-2-4-3-Anilidodichloroxychinolin* bildet zwei Formen — vielleicht die den Formeln II u. III entsprechende Phenol- u. Ketonform — farblose Nadeln u. orangefarbene Würfel, die leicht ineinander übergehen u. beide bei 154° schm. Das Acetylderivat hat F. 170°.

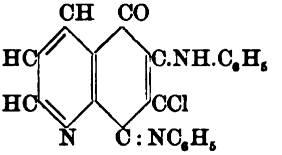
Bei der Entstehung des entsprechenden Naphtalinderivates hatten Zincke und Kegel das Auftreten einer unter Entwickelung von Wasserstoff entstehenden intermediären Verb. von Formel IV angenommen; die unter Einw. des bei der Rk. entstandenen Wasserstoffes in das Anilidoderivat übergeht. Die Zwischenverb. konnte beim Naphtalinderivat nicht dargestellt werden, dies gelang aber in der Chinolinreihe durch Einw. von Anilin auf *B-1-2-4-3-Tetrachlorketochinolin.* Letzteres läfst sich durch Einw. von Chlor auf Trichloroxychinolin, Trichlorketochinolin u. Dichlor-

oxychinolin bereiten. Es hat F. 82—83° u. besitzt noch basische Eigenschaften; jedoch sind seine Salze wenig beständig. Durch Einw. von Anilin entstehen daraus zwei Anilinverbb., das *B-1-2-4-3-Anilidotrichlorketochinolin*, F. 200—202°, welches bei Behandlung mit Zinnchlorür in essigsaurer Lsg. in das oben beschriebene B-1-2-4-3-Anilidodichloroxychinolin übergeht, u. das *B-2-3-4-1-Monochloranilidochinolin-*

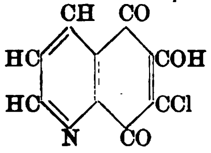
IV



V



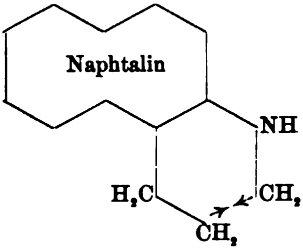
VI



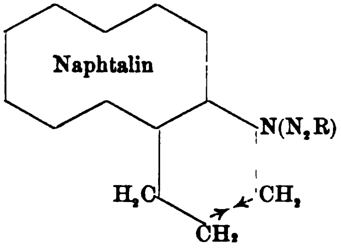
chinonanilid, Formel V, welches bei 180° unter Zers. schm. Der Körper spaltet beim Kochen mit Alkalien den in β-Stellung befindlichen Anilinrest gegen Hydroxyl ab u. geht in das bei 195° schm. *B-2-3-4-1-Chloroxychinolinchinonanilid* über; dieses ist gegen Alkalien ziemlich beständig, beim Kochen mit HCl in alkoh. Lsg. entsteht daraus das *B-2-3-1-4-Chloroxychinolinchinon*, Formel VI, F. 280°, dasselbe besitzt noch basische Eigenschaften. (A. **264.** 196—228. Marburg.) Bodländer.

Eugen Bamberger u. **Rudolf Müller,** *Über Tetrahydrüre des β-Naphtochinolins und β-Naphtochinaldins.* (8. Mitt. über hydrierte Chinoline). β-Naphtochinolin liefert unter Einw. von Sn u. HCl *β-Tetrahydronaphtochinolin* (I). Dies ist ein α-

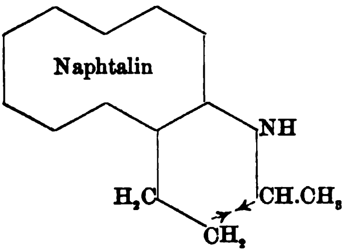
I



II



III

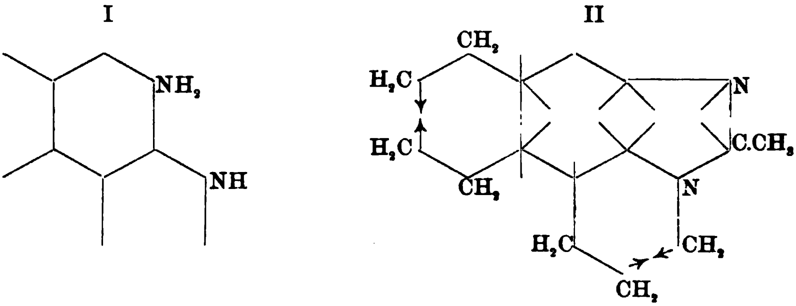


substituiertes β-Naphtylamin u. liefert unter keinen Bedingungen Azofarbstoffe, sondern höchstens Diazoamidoverbb. der Formel II. — 1. *Tetrahydro-β-naphtochinolin*, $C_{13}H_{12}$=NH, atlasglänzende Nadeln oder Blättchen, F. 93,5°, Lsgg. in Mineralsäuren fluoreszieren blau, anthracenähnlich. — *Hydrochlorat*, silberweiße, atlasglänzende Tafeln, F. 130,5° bis 131°. *Sulfat*, weiße, in W. ll. Nadeln. — *Nitrosoverb.*, silberweiße Tafeln, F. 105,5°. — *Acetylverb.*, weiße Tafeln, F. 77°. — *Diazoamidotetrahydro-β-naphtochinolin*, $C_{13}H_{12}$=N.NC$_6$H$_5$, goldglänzende Nadeln, F. 96,5—97°. Spaltet sich beim Erwärmen mit Mineralsäuren wie folgt: $C_{13}H_{12}:N(N_2C_6H_5) + H_2O = C_{13}H_{12}:NH + N_2 + C_6H_5OH$. — 2. *Tetrahydro-$\beta$-naphtochinaldin* (III), dicke, glasglänzende Prismen, F. 51,5—52°. Die Fluoreszenz (blau) der Lsgg. in A., Bzl., Ä. u. W. verschwindet auf Zusatz von Mineralsäuren. — *Hydrochlorat*, weiße Tafeln, F. 239—240°. — *Acetylverb.*, weiße Nadeln, F. 86—86,5°. — *Nitrosoverb.*, strohgelbe Blättchen,

F. 69—69,5°. — *Diazoamidoverb.* nicht rein erhalten. Eine Diazoverb. trat auch hier nicht auf. (B. **24**. 2641—47. 21/9. [1/8.] München. Lab. der Akad. d. Wiss.)

HEFELMANN.

Eug. Bamberger u. **Rudolf Müller**, *Über Oktohydrüre des β-Naphtochinolins.* (9. Mitt. über hydrierte Chinoline.) Wie BAMBERGER früher zeigte, werden β-Naphtylamine, indem die Hydrierung teils in der substituierten, teils in der anderen Ringhälfte stattfindet, durch Na u. Amylalkohol in ein Gemenge alicyclischer und aromatischer Tetrahydrüre verwandelt. Ganz analog liefert Tetrahydro-β-naphtochinolin ein Gemisch von alicyclischem und aromatischem Oktohydrür. Die Eigenschaften der beiden Isomeren sind entsprechend dem Hydrierungsgesetze, diejenigen einer Methylamin-, bezw. einer Anilinbase: o-m-p-trimethyliertes Alkylanilin ist das Analogon der ar. Oktohydro-β-naphtochinolins, Methyl-o-tolubenzylmethylamin das Analogon des ar. Oktohydro-β-naphtochinolins. Das ar. Oktohydrür ist eine mäßsig starke Base, leicht nitrosierbar, leicht acetylierbar, verhält sich gegen Diazoverbb. wie ein sekundäres Anilin; denn es wird eine Diazoamidoverb. bei Ausschlufs von Mineralsäuren gebildet, bei Ggw. letzterer dagegen ein Azofarbstoff, indem (N_2R) in o-Stellung eintritt. Durch Reduktion geht der o-Azofarbstoff in eine Base über, deren monocyclisches Analogon das tetrasubstituierte o-Phenylendiamin (I) ist. Essigsäure verwandelt die Base in eine neue, weit beständigere Imidazolbase (II). — Das ac. Oktohydrür dagegen zieht CO_2 an, bläut Lackmus, riecht basisch, bildet neutrale Salze, kombiniert sich mit Diazosalzen zu Diazamidoverbb., aber nicht zu Farbstoffen; ist nitrosierbar, aber schwieriger als die ar. Hydrobasen etc. In dieselbe Klasse von Basen gehören auch die ac. Tetrahydronaphtylamine. Nach Unterss. FILEHNE verhält sich das ac. Oktohydrür physiologisch dem ac. Tetrahydronaphtylamin in den Hauptpunkten sehr ähnlich, und das ac. Oktohydrür ist pharmakologisch ein ac. Hydro-β-naphtylamin ohne jegliche Chinolinwirkung.



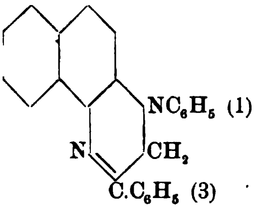
1. *Ac. Oktohydro-β-naphtochinolin*, $C_{13}H_{17}N$, direkt durch Einw. von Na und Amylalkohol auf β-Naphtochinolin erhalten. Die Trennung von der Hauptmenge des ar. Oktohydrürs geschieht durch feuchte CO_2 und durch N_2O_3. Zolllange, glasglänzende Prismen aus Lg., F. 91°, K_{727}. 321°. — *Chlorhydrat*, dicke Prismen, F. 252°. — *Chloroplatinat*, goldgelbe Tafeln, F. 250°. — *Nitrat*, Prismen, nicht ll. in W. — *Nitrit*, dicke Prismen, F. 238°. — *Acetylverb.*, glasglänzende Prismen, F. 110,5°. — *Diazoamidoverb.*, silberweifse, platte Nadeln, F. 95°. Pikrat derselben: goldgelbe Nädelchen. — *Nitrosoverb.*, silberweifse Tafeln, F. 122,5°. — 2. *Ar. Oktohydro-β-naphtochinolin*, $C_{13}H_{17}N$, das Hauptprod. der Hydrierung von β-Naphtochinolin. Wasserhelle, glasglänzende Prismen, F. 60,5°, K_{727}. 325°. Die reine Base riecht kaum, die rohe stark nach Hyazinthen. Rkk. diejenigen ar. hydrierter Naphtylamine. Reduziert alkoh. $AgNO_3$ und $PtCl_4$; bildet mit p-Diazobenzolsulfosäure einen dunkel bordeauxroten Azofarbstoff. — *Chlorhydrat*, lange Prismen, F. 219°.

— *Chloroplatinat*, helleigelbe Blättchen, F. 178°. — *Acetylverb.*, Blättchen oder Prismen, F. 68,5—69°. — *Nitrosoverb.*, langgestreckte, strohgelbe Tafeln, F. 106°. Monosymmetrisch. a : b : c = 2,4245 : 1 : 2,75495 — β = 85° 0′; Formen: c = {001}0 P; a = {100} ∞P∞; o = {111} — P; ω = {$\bar{1}$11} + P; σ = {$\bar{2}$01} + 2P∞. (MUTHMANN). — Durch Oxydation des ar. Oktohydrürs mit $KMnO_4$ entsteht scheinbar eine Chinoncarbonsäure, braunrote Flocken. (B. **24.** 2648—61. 21/9. [1/8.] München. Lab. d. Ak. d. Wiss.). HEFELMANN.

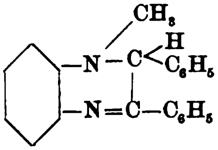
Eug. Bamberger u. **L. Strasser**, *Über Oktohydrüre des β-Naphtochinaldins.* Tetrahydro-β-naphtochinaldin stimmt in seinem Verhalten gegen Na u. Amylalkohol völlig überein mit Tetrahydro-β-naphtochinolin (vgl. vor. Refer.). — 1. *Ac. Oktohydro-β-naphtochinaldin*, $C_{14}H_{19}N$, glasglänzende, farblose Prismen, F. 75°. Reduziert alkoh. $AgNO_3$-Lsg. — *Chlorhydrat*, weiſse, federförmige Krystalle, F. 210°. *Sulfat*, sehr ll. — *Nitrat*, swl. in k. W., weiſse Nadeln, F. 170°. — *Nitrosoverb.*, strohgelbe Nadeln, F. 86°. — *Acetylverb.*, strahlig gruppierte Nadeln, F. 92°. — *Diazoamido-ac.-oktohydro-β-naphtochinaldin*, schwach gelbe, dicke Prismen aus PAe., F. 97,5—98°. Rhombisch. a : b : c = 0,8037 : 1 : 0,5600. Formen: 2P̆∞ (021) = d, P (111) = 0. (HAUSHOFER.) Beim Sd. mit Mineralsäuren erleidet es Spaltung in N; C_6H_5OH u. $C_{14}H_{18}$ = NH. — *Phenylazo-ac.-oktohydro-β-naphtochinaldin*, scharlachrotes, krystallisches Pulver oder dunkelrubinrote Prismen mit Bronzeschimmer. Die rote Lsg. wird durch konz. HCl smaragdgrün gefärbt. — *Sulfophenylazo-ac.-oktohydro-β-naphtochinaldin*, aus Oktohydrür u. p-Diazobenzolsulfosäure, grünschwarzes kryst. Pulver; Lsg. wird durch konz. HCl oder H_2SO_4 grünbraun. — *o-Amido-ac.-oktohydro-β-naphtochinaldin*, durch Sd. der Farbsäure mit Zn-Staub, wird durch Sd. mit Essigsäure in *α-Methyl-ac.-oktohydro-β-naphtochinaldimidazol* übergeführt. *Chlorhydrat*, farblose Prismen, F. 262° (u. Zers.). *Chromat*, gelb., kryst. Nd., *Pikrat*, schwefelgelbe Flocken. — 2. *Ac. Oktohydro-β-naphtochinaldin*, Begleiter der ac. Isomere. Lange, seideglänzende Nadeln, ll. in organischen Solvenzien, swl. in W., fast unl. in NaOH, reagiert stark alk., flüchtig mit Wasserdämpfen. *Chlorhydrat*, ll. in W., silberweiſse Blättchen. *Chloroplatinat*, orangerote, flache Nadeln; *Pikrat*, gelbe, kryst. Flocken, ll. in h. W. (B. **24.** 2662—69. 21/9. [1/8.] München. Lab. d. Ak. d. Wiss.) HEFELMANN.

Otto Fischer u. **Max Busch**, *Über eine neue Klasse von fluoreszierenden Farbstoffen der Chinoxalinreihe III.* Kürzlich (**91.** II. 172) teilten Vff. mit, daſs die aus Ketonalkoholen u. monosubstituierten o-Diaminen entstehenden Chinoxaline durch $FeCl_3$ in WITT'sche Phenazoniumbasen übergehen. Das von Vff. aus Triphenylätho-αβ-hydronaphtochinoxalin gewonnene Naphtazoniumhydroxyd wurde jetzt auch nach WITT's Verf. aus Benzil u. Phenyl-o-naphtylendiamin dargestellt. Eine dritte Methode zur Darst. der Phenazoniumbasen besteht in der Einw. von Halogenalkylen auf die Chinoxaline u. Azine, z. B. JCH_3 auf Naphtophenazin in Holzgeistlsg. — *1.3-Diphenylätho-αβ-hydronaphtochinoxalin.* Durch Einw. von Benzoylcarbinol auf Phenyl-o-naphtylendiamin (I). Orangerote Krystalle, F. 164—165°, ll. in Bzl., swl.

I



II



in A. u. fast unl. in Lg.; die Lsgg., zumal in Bzl., Ä u. Lg., fluoreszieren intensiv gelbgrün. — Als Nebenprod. tritt eine Verb., dunkelrote Blättchen, F. 194—196° auf. — Mit $FeCl_3$ oxydiert, lieferte das Chinoxalin fast quantitativ Diphenylätho-

naphtazoniumbase. — 2. *N. Methyldiphenylhydrochinoxalin* (II), aus Benzoïn u. Monomethyl-o-phenylendiamin, hellgelbe Nadeln, F. 133°. Liefert eine Azoniumbase, deren Fe-Salz hellgelbe Prismen bildet. (B. **24**. 2679—83. 21/9. [7/8.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) HEFELMANN.

Y. Tahara, *Adonin. ein in Adonis amurensis enthaltenes Glykosid.* V. CERVELLO (APth. **15**. 235) hatte aus Adonis vernalis ein N-freies Glykosid, von ihm Adonidin genannt, isoliert, das auf den tierischen Organismus qualitativ gleich, quantitativ jedoch stärker als Digitalin wirkt. Vf. hat die in Japan als Zierpflanze beliebte Adonis amurensis Reg. et Radd. auf Adonidin untersucht. 1,7 kg der klein geschnittenen Wurzel wurden fünfmal mit 90%ig. A. in der Wärme extrahiert, das alkoh. Extrakt in W. gelöst, die wss. Lsg. stark alkalisch gemacht u. mit Chlf. ausgeschüttelt. Das Chlf. hinterliefs 33 g, d. h. 1,94% von der lufttrockenen Wurzel, bräunlichen Rückstand, der durch partielle Fällung der konz. alkoh. Lsg. mittels Ä. gereinigt wurde. Ungefärbte, gummiartige M., ll. in W., fällt beim Erwärmen der wss. Lsg. wieder aus. Die wss. Lsg. schmeckt aufserordentlich bitter. Die M. ist ll. in A., Chlf. u. Eg., fast unl. in Ä. In konz. HNO_3 l. mit indigoblauer Farbe; ebenso färbt sich die essigsaure Lsg. auf Zusatz von HNO_3; konz. H_2SO_4 färbt dunkelrot, HCl rosenrot. Alkalien u. Essigsäure sind ohne Einw., verd. Mineralsäuren zers. in Zucker u. eine in Ä. ll. Substanz. Die wss. Lsg. wird gefällt durch Gerbsäure, Pikrinsäure. MEYER's Reagens, $AuCl_3$ etc. liefert beim Schütteln mit KOH-Lsg. u. Benzoylchlorid eine Benzoylverb. — Die Elementaranalyse des Glykosids u. des Adonidins von CERVALLO führte übereinstimmend zu der Zus. $C_{24}H_{40}O_9$. — Nach den physiologischen Unterss. von Y. INOKO wirkt das Glykosid des Vfs. zwar qualitativ dem Adonidin von CERVALLO völlig analog, quantitativ jedoch weit schwächer. INOKO nennt ersteres daher *Adonin* zum Unterschiede von dem Adonidin. Adonin erlangt vermutlich therapeutischen Wert. (B. **24**. 2579—82. 21/9. Tokio. Kaiserl. hyg. Unters.-Amt.) HEFELMANN.

C. Liebermann, *Nachträgliches zum ψ-Tropin* (vergl. **91**. II. 434). Bei der Oxydation in der nach **90**. II. 1663 u. **91**. I. 669 bewirkten Weise entsteht Tropinsäure. (B. **24**. 2587. 21/9. [1/8.].) WAGNER.

E. Jahns, *Über die Alkaloide der Arekanufs* III. (vergl. **90**. II. 917). Das als Spaltungsprod. des Arecolins nachgewiesene Arecaidin kommt fertig gebildet in den Arekanüssen vor. Ferner wurde in ihnen ein neues Alkaloid aufgefunden, welches nach dem altindischen Namen Guvaca der Arecapalme als *Guvacin* bezeichnet wird. *Guvacin*, $C_6H_9NO_2$, kleine Krystalle, weniger l. in W. u. verd. A. als die anderen Basen, u. nicht angreifbar durch HCl u. Methylalkohol (Unterschied vom Arecaidin) F. 271—272° unter Zers., neutral, unl. in A., Ä., Chlf., Bzl.; Chlorhydrat, $C_6H_9NO_2$. HCl, Prismen, zll. in W.; Platinsalz, $(C_6H_9NO_2)H_2PtCl_6 + 4H_2O$, sechsseitige Tafeln; Goldsalz, $C_6H_9NO_2.HAuCl_4$, Prismen aus sehr verd. HCl, F. 194—195°. (B. **24**. 2615—17. 21/9. [3/8.] Göttingen.) WAGNER.

Ed. Lippmann und **F. Fleifsner**, *Einwirkung von Jodwasserstoff auf Chinin und Isochinin.* In den Verbb. des Cinchonins und Chinins mit drei Molekülen Chlor- und Bromwasserstoffsäure sind zwei Mol. an den Stickstoff gebunden, während ein Mol. durch Lösung einer doppelten Bindung zweier C-Atome von diesen gebunden angenommen wird. Da man annimmt, dafs das Chininmolekül aus zwei Atomkomplexen $CH_3O—C_9H_6N$ und dem hydrierten $C_{10}H_{15}NO$ besteht, und erfahrungsgemäfs sich weder Chinolin, noch seine Derivate in dieser Weise mit Halogensäuren vereinigen, so mufs der Eintritt von HCl oder HBr im Atomkomplexe $C_{10}H_{15}NO$ erfolgt sein. Die nachfolgenden Verss. mit HJ wurden in der Voraussetzung unternommen, dafs der an zwei C-Atome gebundene HJ weniger fest gebunden sei, also leichter durch alkoh. Kali eliminiert werden könne, als HCl und HBr. Während

sich diese Säuren nur verhältnismäßig schwierig anlagern, erfolgt die Addition der HJ überraschend leicht.

Hydrojodchininjodhydrat, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . 3 HJ$. Die Bildung dieser Verb. erfolgt beim Erwärmen der einen Chininbase oder des Chininchlorhydrats mit einer rauchenden Säure D. 1,7—1,8. In beiden Fällen erfolgt Lsg. Man erwärmt auf dem Wasserbade, wobei schon nach kurzer Zeit die Bildung eines gelben, krystallinischen Nd. erfolgt. Man filtriert durch Glaswolle, wäscht mit Jodwasserstoffsäure und dann mit Weingeist aus, bis die freie Säure entfernt ist. Das Prod. besteht aus gelben Prismen, die sich bei 215° zu zers. beginnen und bei 230° unter Aufbrausen schm., und in k. W. wl., in h. W. ll. sind unter Zers. Verreibt man die Verb. mit verd. NH_3, bis der Geruch des letzteren bleibend ist, so erhält man *Hydrojodchinin* $C_{20}H_{24}N_2O_2 . HJ$. Feine Nädelchen, die bei 95° zu erweichen beginnen und später sich zers.; beim Erhitzen mit Silbernitratlsg. zers. sie sich unter Jodsilberbildung vollkommen, in W. unl., in A. und Ä. ll., Säuren bilden l. Salze, HJ regeneriert Hydrojodchininjodhydrat. Das Chloroplatinat, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . HJ . PtCl_6H_2 + 2 H_2O$, bildet hellbraune Kryställchen.

Hydrojodapochinin entsteht, wenn man Hydrojodchininjodhydrat mit rauchender, bei 0° gesättigter HJ unter Druck einige Stunden auf 100° erhitzt. Man erhält zunächst $C_{19}H_{22}N_2O_2 . 3 HJ$, aus welchem durch NH_3 zwei Mol. HJ abgespalten werden, so daſs Hydrojodapochinin, $C_{19}H_{22}N_2O_2 . HJ$, entsteht. Das Chloroplatinat $C_{19}H_{22}N_2O_2 . HJ . PtCl_6H_2 + H_2O$, bildet ein braunes, schweres Krystallpulver. Kocht man das Hydrojodapochinin in alkoh. Lsg. längere Zeit mit Kali, so wird KJ abgeschieden, und man erhält *Isoapochinin*, $C_{19}H_{22}N_2O_2$. Dasselbe schm. bei 176°, während HESSE's Apochinin bei 166° zers. wird. Das Chloroplatinat, $C_{19}H_{22}N_2O_2 . PtCl_6H_2 + H_2O$, bildet einen in W. wl. gelben Nd.

Während das von KÖNIGS und COMSTOCK (**87**. 1356) dargestellte Hydrochlorchinin beim Kochen mit alkoh. Kali Chinin regeneriert, erhielten Vff. aus Hydrojodchinin das mit dem Chinin isomere *Isochinin*. Dasselbe scheidet sich aus Ä. krystallinisch ab, in welchem es wl. ist. In Weingeist ist das Isochinin zerfließlich, die bekannte Chininreaktion mit Chlorwasser und Ammoniak tritt auch beim Isochinin ein. Die Lsgg. in verd. Schwefelsäure wie Salpetersäure zeigen schöne blaue Fluoreszenz, die durch HCl und Chlorverbb. wie beim Chinin aufgehoben wird. Das neutrale Sulfat der Isobase ist in W. ll., während das schwefelsaure Chinin bekanntlich durch seine Schwerlöslichkeit ausgezeichnet ist. Das Chromat der Isobase ist ölförmig, das Chininchromat krystallinisch. Die Isobase schm. bei 186° (unkorr.), das Chinin bei 174,4—175° (HESSE) oder 170—174,4° (LENZ). Dieselbe ist linksdrehend $[\alpha]_D = -180,8°$, mit steigender Konzentration sinkt die Drehung. Der Geschmack der Isobase und ihrer Salze ist intensiv bitter. Fällt man eine salzsaure Lsg. des Isochinins mit Ammoniak, schüttelt mit Ä. aus und läſst langsam an der Luft verdunsten, so erhält man das Hydrat $C_{20}H_{24}N_2O_2 . 2 H_2O$. Das ll. Sulfat hat die Zus. $(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 . H_2SO_4 + 10 H_2O$. Das neutrale Chlorhydrat, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . HCl . 2 H_2O$, bildet im W. ll. Nadeln. Das saure Chlorhydrat, $C_{20}H_{24}N_2O_2 . 2 HCl$, ist in W. etwas weniger löslich. Dasselbe bildet sich sehr leicht, wenn eine freie HCl enthaltende Lsg. der Base verdunstet wird, da das entsprechende Chininsalz nur durch Überleiten von HCl über trockenes Chinin erhalten werden kann, so ist die leichte Bildung dieser Verb. charakteristisch für die Isobase. Das Chloroplatinat, bei 110° getrocknet, ist $C_{20}H_{24}N_2O_2 . 2 HCl . PtCl_4$. Fällt man eine alkoh. Lsg. des Isochinins mit einer gleichen Menge von Silbernitrat, so erhält man Isochininsilbernitrat, $C_{24}H_{24}N_2O_2 . AgNO_3$, gelatinöse M., die beim Erwärmen in ein Haufwerk feiner Nädelchen übergeht. (MCh. **12**. 327—37. Juli. Wien. chem. Lab. v. LIPPMANN.)

SACHSSE.

Ed. Lippmann und **F. Fleissner.** *Über die Einwirkung von Jodwasserstoff*

auf Chinin und Cinchonin. Das Isochinin läfst sich bequemer als durch Behandlung von Hydrojodchininjodhydrat mit NH_3 und darauf mit alkohol. Kali durch Erhitzen desselben mit W. im Einschlufsrohr auf 150—160° darstellen; F. ist nicht, wie früher angegeben, 185—186°, sondern 180°.

Auch Cinchonin lagert beim Eintragen in rauchende HJ, D. 1,7—1,8, die Säure an und bildet *Hydrojodcinchoninjodhydrat*, $C_{19}H_{22}N_2O.3HJ$, das sich bei 215—220° zersetzt und mit verd. NH_3 digerirt, 2 Mol. HJ abspaltet und in *Hydrojodcinchonin*, $C_{19}H_{22}N_2O.HJ$, F. 158—160°, übergeht. Beim Erhitzen mit W. unter Druck wird Cinchonin regeneriert, ob auch Isocinchonin dabei entsteht, ist noch nicht festgestellt. (B. **24**. 2827—29; Wien. Univ.-Lab.) Bodländer.

Physiologische Chemie.

C. J. H. Warden, *Notiz über die Zusammensetzung der Asche von Achyranthes aspera, Linn.* Die Asche der in Indien wachsenden Pflanze wird wegen ihrer starken Alkalität zum Waschen, für Färbereizwecke und zur Anfertigung kaustischer Pasten verwandt. Es enthalten die bei 100° getrockneten Blätter 24,334%, die Stengel 8,672% und die Wurzeln 8,863% Asche. Die Zus. derselben ist:

	P_2O_5	Sand	SO_3	CaO	MgO	K_2O
Blätter . .	3,0257	39,7192	1,3200	13,8893	3,4778	17,8454
Stengel . .	2,6939	12,9716	2,6534	13,1233	3,5149	32,0008
Wurzeln .	1,8594	21,4219	3,9523	12,9335	5,4419	28,5830

	Na_2O	Fe_2O_3	KCl	NaCl	Al_2O_3	CO_2	Kohle
Blätter . .	—	2,7931	5,7416	1,1770	2,0651	8,8687	0,3297
Stengel . .	—	3,0352	9,5221	1,5261	—	13,6294	0,5525
Wurzeln .	0,9860	5,6297	—	3,2951	—	11,0057	—

Der Vf. glaubt, dafs die Pflanze wegen ihres grofsen Kaligehaltes sich zu einem guten „Gründünger" eignen würde. (ChN. **64**. 161; Calcutta, Medical College.) Bodländer.

A. B. Griffiths, *Über die direkte Aufnahme von Ammonsalzen durch gewisse Pflanzen.* Unabhängig von Müntz hat der Vf. durch eine andere Versuchsanordnung ebenfalls gefunden, dafs Bohnen den NH_3-Stickstoff der Nährlsgg. ohne vorherige Nitrifikation absorbieren können. Eine grofse Anzahl von Keimlingen von Bohnen wurden durch halbstündiges Eintauchen in Kupfersulfatlsgg. von anhaftenden Mikroben befreit, in sterilisiertem W. gewaschen und dann in eine sterilisierte Nährlsg. gebracht, die aus 1000 ccm W. 1 g KCl, 0,03 g $FeCO_3$, 0,5 g NaCl, 0,5 g $CaSO_4$, 0,5 g $MgSO_4$, 0,5 g $Cu_3(PO_4)_2$ und 0,5 g $(NH_4)_2SO_4$ bestand. Die Pflanzen wuchsen in sterilisierten Glasgefäfsen, deren Öffnung durch sterilisierte Baumwolle verschlossen war, und gediehen mehrere Wochen sehr gut. Wurzelknöllchen fanden sich nach dieser Zeit an den Wurzeln nicht; es war also kein atmosphärischer Stickstoff absorbiert worden. Die Lsg. enthielt keine Spur von HNO_3, der Gehalt an Ammonsulfat war von 0,05% auf 0,027% herabgegangen. Da Mikroben ausgeschlossen waren, kann keine Nitrifikation stattgefunden haben; es kann also aufser Nitraten und dem atmosphärischen Stickstoff unter Umständen auch NH_3 direkt zur Ernährung der Pflanzen verwendet werden. (ChN. **64**. 147). Bodländer.

Wilhelm Keim, *Studien über das Reifen der Kirschfrucht, über die Produkte der Gärung des Kirsch- und Johannisbeersaftes und über den Farbstoff von Ribes nigrum und Ribes rubrum.* Die meisten der bisherigen Unterss. über die Reifungsvorgänge der Früchte befafsten sich mit der Bestimmung der Gesamtsäure, der

Zuckermenge, des W., Stickstoffs, Aschengehaltes etc., und brachten die bei zahlreichen Früchten gefundenen Zahlen zur Vergleichung. Im Gegensatz hierzu war das vom Vf. benutzte Material ein eng begrenztes (Früchte von Prunus Cerasus, Früh-Weichselkirschen), und erstreckte sich die Unters. mehr auf die Natur der Säuren und des Zuckers.

Resultate: 1. a. Bei der Entwickelung der Kirschfrucht sinkt im Anfang der Wassergehalt derselben, und vermehrt sich die Trockensubstanz (11,12 g auf 17,87 g). Dann beginnt enormes Wachstum (Steigen des Durchschnittsgewichtes für 10 Stück von 13,21 g auf 30,80 g), was hauptsächlich durch vermehrte Wasserzufuhr u. grofse Zuckerproduktion — nahezu 5 $^0/_0$ — hervorgerufen wird. Im letzten Stadium sinkt der Wassergehalt wieder. b. Der Säuregehalt nimmt im progressiven Mafse zu, in den letzten Entwickelungsstadien etwas langsamer, und wird der Geschmack der Säuren schliefslich durch den des Zuckers verdeckt. Dafs sich auf Kosten der Säuren Zucker bilde, ist kaum anzunehmen. In den ersten Stadien wurden Bernsteinsäure nachgewiesen, welche beim Wachstum der Früchte wieder verschwindet, woraus geschlossen werden kann, dafs die beim Reifezustand vorhandenen Säuren (Äpfelsäure, Citronensäure, sowie Spuren Ameisensäure, Essigsäure) sich aus Oxalsäure u. Bernsteinsäure synthetisch aufgebaut haben. c. In den ersten Anfängen findet eine geringe prozentische Zunahme an Zucker statt, später mit dem Stadium der plötzlichen Volumvergröfserung der Frucht ein Ansteigen von 4,42 auf 10,29, und enthalten in letzterem Stadium auch die Blätter Zucker. Als die zuerst entstandene ist die Rohrzuckerform anzusehen. d. In allen Stadien war eine rege Wanderung der Stärke in den Fruchtstielen zu beobachten, und zwar in den die Gefäfsbündel umschliefsenden Zellreihen, wo sich noch zahlreiche Drüsen von oxalsaurem Kalk zeigten. Die Stärkemenge war in den unreifen Stadien gering, im Reifezustand ziemlich bedeutend. e. Alle im W. l. Salze (Kalisalz, Phosphorsäure an Alkali gebunden), nehmen stetig zu, während die Mengen von Kalk (an Pflanzensäuren gebunden) im Reifestadium prozentisch abnehmen, was mit den vorhandenen Säuremengen übereinstimmt. Die Eisenphosphate vermehren sich mit der Reife der Frucht, die Phosphate des Calciums und Magnesiums dagegen nehmen prozentisch etwas ab. — 2. Mit dem Saft der reifen Kirschen und roten Johannisbeeren wurden Gärversuche ausgeführt, und zwar sowohl mit dem reinen Saft als auch mit solchem, welcher Zusätze von Hefe, Zucker, W. einzeln oder in passenden Kombinationen erhalten hatte. Die Gärung verlief sehr verschieden. Bei den mit Hefe versetzten Säften war dieselbe schon nach 2—3 Tg. beendigt. Die anderen Säfte kamen in den sterilisierten, mit Watte verstopften Kolben selbst bei 25—30° nicht oder sehr unmerklich zur Gärung; sie gärten dagegen nach Entfernung der Wattepfropfen, und betrug die Dauer bei den gezuckerten Säften 4—5 Tage, bei jenen ohne Zusätze ca. 5—7 Tage (sehr langsam und wenig heftig). Nach beendigter Gärung wurde am Rückflufskühler erhitzt, nach dem Erkalten in Flaschen abgefüllt und letztere liegend 3 Monate aufbewahrt.

Die Resultate, welche bei der Unters. der so erhaltenen Weine gewonnen wurden, stellte Vf. in zwei Tabellen zusammen, aus welchen Folgendes entnommen sei: a. *Vor der Vergärung:* Kirschsaft (K.), Johannisbeersaft (J.). Spez. Gew.: K. 1,051, J. 1,0425. — Extraktgehalt: K. 17,226 $^0/_0$, J. 14,56 $^0/_0$.— Mineralbestandteile: K. 0,555, J. 0,562 $^0/_0$. — Gesamtsäuregehalt: K. 0,687 $^0/_0$, J. 2,35 $^0/_0$. — Polarisation 200 mm Rohr, Wild: K. 4,166°, J. 2,06°. — Invertzucker: K. 12,5 $^0/_0$, J. 5,236 $^0/_0$. — b. *Nach der Vergärung:* Ohne Zusätze, die Johannisbeeren ohne Schalen. Spez. Gew.: K. 1,024, J. 1,011. — Extraktgehalt: K. 6,9044 $^0/_0$, J. 3,848 $^0/_0$. — Mineralbestandteile: K. 0,4978 $^0/_0$, J. 0,4442 $^0/_0$. — Fixe Säuren: K. 0,4989 $^0/_0$, J. 2,220 $^0/_0$. — Flüchtige Säuren: K. 0,0624, J. 0,0527 $^0/_0$. — Glycerin: K. 0,2875 $^0/_0$, J. 0,379 $^0/_0$. — Alkohol: Vol. $^0/_0$ K. 3,98 $^0/_0$, J. 4,12 $^0/_0$. — Polarisation, 200 mm Rohr, Wild: K. 1,14°, J. —. — Invertzucker: K. 2,32°, J. —. — Phosphorsäure P_2O_5: K. 0,04061 $^0/_0$, J. 0,02686 $^0/_0$.

Bei den mit Hefe versetzten Säften ist die Säure am meisten vermindert, bei solchen ohne Zusatz am wenigsten, so daſs demnach die vorhandene Säuremenge um so mehr herabgesetzt wird, je lebhafter die Gärung von statten geht. Die Menge der flüchtigen Säure scheint von der Gärungsdauer abhängig zu sein. Der Alkoholgehalt wird nicht durch die verschiedenen Gärungsverhältnisse beeinträchtigt. Der nicht zur Vergärung gekommene Zucker war links drehender Invertzucker ohne Rohrzucker, welch' letzterer eventuell in seinen Resten beim Aufkochen (s. o.) invertiert wurde. Die Phosphorsäuremengen werden durch das Steigen des Alkoholgehaltes beeinträchtigt, durch Hefezusatz vermehrt. Der kleine Rückgang der fixen Säuren bei der Gärung des Johannisbeersaftes im Vergleich zu der des Kirschsaftes erklärt sich wohl aus der Art der Zus. der Fruchtsäuren. Die Kirschfrucht enthält vorwaltend Äpfelsäure, die Johannisbeere überwiegend Citronensäure.

3. Die Fruchtsäfte von Ribes rubrum und nigrum zeigten in chemischer und optischer Hinsicht ziemlich gleiches Verhalten, so daſs die betreffenden Farbstoffe wohl in naher Beziehung zu einander stehen. Die auf gleiche Farbenintensität eingestellten Lsgg. zeigten beinahe vollständig gleiche Absorption und bewirkten Zusätze von Ammoniak und HCl bei beiden analoges Eindringen der Absorption nach dem Rot des Spektrums. Sehr verschieden zeigten sich hiervon die Absorptionsbänder von Rotweinen, indem das Band bei diesen meistens zwischen E. und F. des Spektrums zum Teil mehr oder weniger gelöscht ist, um dann von F. ab nach Violett von neuem zu erscheinen. NH_3- und HCl-Zusatz bewirken dagegen ebenfalls eine Vergröſserung nach und über D. hinweg. — In einer Tabelle ist das Verhalten von Heidelbeersaft, Kirschsaft, Malven, Phytolacca gegen Säuren, NH_3, Kalkwasser, Bleiacetat, Ätzbaryt, Amylalkohol, Kupfersulfat, Zn + HCl zum Vergleiche mit dem Saft der roten und schwarzen Johannisbeeren beigegeben. (ZA. **30**. 4. Heft. 401—27. Erlangen. Pharm.-chem. Univ.-Lab. von Prof. Hilger.) Wachter.

Georg Salomon, *Unterscheidung der Xanthinkörper im Harne.* Nachdem durch eine Reihe von Unterss. (**84**. 490; B. **18**. 3406; **88**. 339) Paraxanthin und Heteroxanthin rein dargestellt und als präformierte Bestandteile des normalen Harns erkannt sind, sollen diese Stoffe nunmehr in einzelnen Fällen weiter verfolgt werden. Um jedoch Xanthin, Paraxanthin u. Heteroxanthin neben einander in geringeren Urinmengen zu ermitteln, bedurfte das Verfahren noch einer weiteren Ausbildung, die sich hauptsächlich auf ein sorgfältiges Studium der Natronreaktion gründen muſste. Durch die Eigenschaft des Para- und Heteroxanthins, mit Natron-, bez. Kalilauge krystallisierende, im Überschusse des Fällungsmittels wl. Verbb. zu geben, kann man sowohl das Xanthin vom Para- und Heteroxanthin, wie auch diese selbst untereinander bestimmt unterscheiden. Fig. 74 giebt eine Anschauung von der mikrosk. Erscheinungsform des reinen Paraxanthinnatrons, u. Fig. 75 S. 823 von der des Hetero-

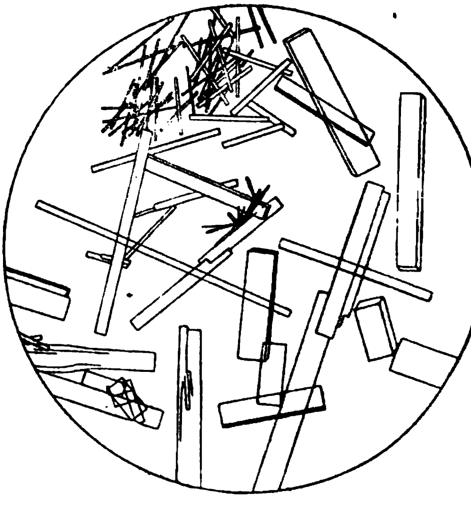


Fig. 74.

xanthinnatrons. Für letzteres sind namentlich die Zwillingskrystalle charakteristisch. Von grofsem diagnostischen Werte ist auch das Verhalten beider Verbb. im polarisierten Lichte. Die Krystalle des Paraxanthinnatrons erscheinen u. d. Mikr. in Form rechtwinkliger, meist länglicher, doppeltbrechender Tafeln, deren Auslöschungsrichtungen den Seiten des Rechteckts parallel sind. Das Heteroxanthinnatron bildet häufig viereckige, doppeltbrechende Tafeln mit Winkeln von ungefähr 79, bez. 101°. Die Auslöschungsrichtungen bilden mit den längeren Seiten des Vierecks Winkel von ungefähr 14,6, bez. 75,4°. Die chem. Eigenschaften beider Natronverbb. zeigen manche Analogien. Para- und Heteroxanthinnatron, darstellbar durch Zusatz von Natronlauge zu der konz. Auflösung der reinen Basen, krystallisieren makroskopisch als wasserhelle, nicht hygroskopische Prismen, die sich bei mäfsigem Erwärmen unter Verlust von W. trüben und erst bei mehr als 300° schm. Die Paraverb. ist in W. ziemlich ll., die Heteroverb. etwas schwerer. Die Lösung nimmt dabei alkal. Rk. an. Beim Neutralisieren der Lsg. mit Säuren, auch CO_2, scheiden sich die reinen Basen aus. Denselben Erfolg hat Zusatz von sauren Salzen. Ammoniaksalze setzen sich mit den beiden Natronverbb. unter Bildung der entsprechenden Natronsalze um u. fällen auf diese Weise ebenfalls die reinen Basen aus. Eine rasche Zers. erfolgt auch, wenn man die Na-Verbb. in frischen Harn einträgt, auch Fleischsaft zerlegt das Paraxanthinnatron. Die K-Verbb. der beiden Xanthine sind gut krystallisierende Körper von hohem F. u. zeichnen sich vor den Na-Verbb. durch gröfsere Löslichkeit aus. Die schon seit längerer Zeit bekannten Glieder der Xanthingruppe, das Xanthin, Hypoxanthin u. Guanin gehen gleichfalls mit Ätzalkalien Verbb. ein, die aber infolge ihrer Leichtlöslichkeit schwer zu isolieren sind.

Fig. 75.

Zur Darst. der Xanthinkörper aus kleinen Harnmengen ist eine sorgfältige Entfernung der Harnsäure erforderlich. Dieselbe gelingt leicht, wenn man nach SALKOWSKI's ursprünglicher Vorschrift nach der Zerlegung des ersten Silberniederschlages das Filtrat zur Trockne dampft u. den Rückstand mit verd. Schwefelsäure (1 : 30) behandelt. Im übrigen hat man nur der mechan. Trennung der einzelnen Xanthinkörper eine vermehrte Aufmerksamkeit zu schenken, da sie sich nicht immer nacheinander, sondern häufig genug gleichzeitig ausscheiden. Vf. giebt für alle Fälle ein Schema, nach dem verfahren werden kann.

Vf. teilt nun tabellarisch das Resultat der Harnuntersuchung von 21 Personen mit, darunter sieben Kranke. Eine auf Para- oder Heteroxanthin zu deutende Natronreaktion war in allen Fällen vorhanden. Nachgewiesen wurde Paraxanthin 9 mal, Heteroxanthin 5 mal, Xanthin 3 mal. Ausgeschlossen: Paraxanthin 2 mal, Heteroxanthin 4 mal, Xanthin 1 mal. Paraxanthin u. Heteroxanthin neben einander wurden 2 mal, Paraxanthin und Xanthin ebenfalls neben einander ebenfalls 2 mal gefunden. Bemerkenswert ist, dafs jeder von drei Xanthinkörpern, auch das Xanthin, unter

Umständen im Harne fehlen kann. Es scheint, daſs einer den anderen zu vertreten im Stande ist. Die Mengenverhältnisse des Para- u. Heteroxanthins im Harne sind sehr wechselnde. In einem Falle fand Vf. in 5 l etwa 0,01 gut krystallisiertes Paraxanthin und ebensoviel Heteroxanthin, in einem anderen Falle 0,008 g Paraxanthin. Diese Zahlen sind schon als verhältnismäſsig hoch zu betrachten. Der Organismus des Rindes scheint weder Para- noch Heteroxanthin zu bilden. Im Hundeharne kommt Heteroxanthin vor, dagegen wurden 7 kg Hundeniere auf Para- u. Heteroxanthin vergeblich untersucht. (VAr. **125**. 554—66. Berlin. Chem. Lab. d. pathol. Inst.) SACHSSE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Claudio Fermi, *Über die Reinigung der Abwässer durch Elektrizität.* Vf. hat bei der Prüfung des WEBSTER'schen Verfahrens zur Abwasserreinigung (**91**. II. 336) sich folgende Fragen zur Beantwortung vorgelegt: 1. Durch Vorversuche die zu wählenden Elektroden, Stromstärke u. Dauer der Einw. der letzteren zu bestimmen. 2. Die Einw. des elektrischen Stromes auf das Abwasser mit derjenigen des Kalkes (1%) zu vergleichen, 3. auf die in den Abwässern gel. Stoffe allein, 4. auf verschiedene, im W. l. Stoffe, Oxalsäure, Rohr- u. Traubenzucker, NH_3, HNO_3, Harnstoff etc., 5. auf unverd. Harn, Fett etc.

Bei Anwendung eiserner Platten von 80 qcm Oberfläche als Elektroden war die Wirkung des elektrischen Stromes stärker als bei kleineren Platten oder solchen aus Cu, C oder Pt. Die organ. Stoffe in 1 l W. konnten durch einstündige Einwirkung eines Stromes von 0,5—1,0 Amp. u. bei Anwendung flacher eiserner Elektroden von 5 qcm u. 5 cm Abstand voneinander bis zu $^1/_3$ reduziert u. die Zahl der Keime um das 50—100 fache verringert werden. Die Wirkung eines Stromes von 0,42 Amp. auf 1 l Kanalw. eine Stunde lang fortgesetzt war geringer, als die eines Zusatzes von 1% Kalk. Letzterer machte das W. völlig steril u. dieses blieb 48 Stdn. steril, während im elektrischen W. nach dieser Zeit die Anzahl der Keime wieder um das Fünffache zugenommmen hatte. Die stärkere Wirkung eiserner Elektroden von groſser Oberfläche kommt nicht durch eine gröſsere Ausscheidung von $Fe_2(OH)_6$ allein zu Stande, sondern die Elektrolyse verläuft regelmäſsiger. Bei kleineren Elektroden entsteht bei gröſserer Stromdichte kein kohärenter Nd. an der negativen Elektrode, die an der + Elektrode abgeschiedene Fe-Menge verbleibt daher gröſstenteils in der Fl. Die oxydablen organischen Stoffe des Kanalwassers konnten bis zur Hälfte reduziert werden; Oxalsäure in 0,2‰ Konzentration wurde durch den Strom von 0,55 Amp. zu $^2/_3$ oxydiert, Weinsäure (0,2‰) durch 0,60 Amp. auf das 30fache reduziert; in stärkerer Konzentration trat keine Oxydation der letzteren Säure ein. Die Zuckerarten widerstanden selbst Strömen von 2 Amp. Nach vorherigem Kochen der filtrierten Abwässer mit CaO nahmen die gelösten Stoffe an Menge zu. Der NaCl-Zusatz begünstigte durch Entwickelung von freiem Chlor wesentlich die Oxydation einiger organ. Substanzen u. die Zerstörung der Keime. Auf eine NH_4Cl-Lsg. (0,078‰) war der einstünd. Strom von 1,1 Amp. ohne Einw.; das Gleiche gilt von einer 2‰ Harnstofflsg. N_2O_5 wurde zu NH_3 reduziert, HNO_2 war dabei nicht aufgetreten. Eine besondere Wirk. auf Indigo, konz. Harn u. auf unverdünnte Milch wurde nicht bemerkt. Der Harn wurde nur alkal. u. gab einen voluminösen Nd., dagegen wurde bei verd. Harnlsgg. eine Abnahme der organ. Stoffe wahrgenommen. Die Wirkung beim WEBSTER'schen Verfahren ist physikalischer u. chemischer Natur. Durch die Fällung des Eisenoxydhydrates u. durch die Gasentwickelung werden die suspendierten Stoffe teils niedergeschlagen, teils an der Oberfläche der Fl. angesammelt, u. es entstehen durch den elektrischen Strom Zerss., bei welchen NH_3, O und

Chlor sich bilden. Die Keime werden von den suspendierten Stoffen nur niedergerissen, vom freien Chlor zum Teil vernichtet. Die Kosten scheinen gröfser zu sein, als bei der Reinigung mittels Kalk. (AH. **13**. 207—28. München. Hygien. Institut.) PROSKAUER.

M. Göldner, *Desinfektion.* Vf. giebt einen geschichtlichen Überblick über die Entwickelung der ganzen Frage u. ihren heutigen Stand. (PCH. **32**. 574—78. 1/10.) SACHSSE.

P. Soltsien, *Nutzbarmachung von Lupinen, Rofskastanien und Eicheln als menschliche Nahrungsmittel.* Bohnen, Linsen, Erbsen, Wicken, Lupinen, Goldregensamen werden roh geniefsbar, wenn sie mit einer Fl. extrahiert werden, die 10% des Samengewichtes an Salmiakgeist vom D. 0,96 enthält. Die Extraktion der Alkaloide vollzieht sich in der Kälte u. mit den unzerkleinerten Samen. Die ursprünglich schwarzen Samen von Cytisus Laburnum sind dann entfärbt, entbittert, entgiftet u. geniefsbar. Den Lupinen wird auch das Icterogen oder Lupinotoxin (Ursache der Lupinose) entzogen, welches Vf. als Pepton oder Albumose ansieht. Der Verlust der Lupinen bei der Entbitterung schwankt zwischen 15—22%. Die entbitterten Lupinen haben ein sehr eiweifsreiches Mehl, jedoch ohne Stärke, das Mehl mufs daher beim Verbacken zu Brot mit einem stärkemehlhaltigen Mehle vermischt werden. 1 Tl. Lupinenmehl u. 2 Tle. Roggenmehl geben 5 Tle. Brot. Bei der Nutzbarmachung der *Rofskastanien* ist namentlich der ganz bedeutende Gehalt an Saponin zu entfernen. ROCHLEDER's Aphrodaescin wird damit identisch sein. Die beobachtete Giftigkeit der Rofskastanien ist sehr wahrscheinlich durch diesen Gehalt an Saponin bedingt. Zur Entbitterung der Rofskastanien werden dieselben frisch in dünne Scheiben zerschnitten, mit verd. Ammoniak (wie die Lupinen) extrahiert u. dann oft mit W. ausgewaschen. Auch durch Rösten kann man das Saponin zerstören, doch ist hierbei der Fettgehalt der Samen (3% eines nicht trocknenden Öles) hinderlich, da er nach dem Rösten einen sehr unangenehmen Geschmack erteilt. Auch *Eicheln* lassen sich durch Ammoniak entbittern, billiger aber noch durch weiches k. W., h. W. wirkt weniger gut, weil es Eiweifs koaguliert. Durch 6—8 maligen Aufgufs lassen sich Eicheln innerhalb zwei bis drei Tagen vollständig entbittern. Die Eicheln müssen nach dem Einsammeln sofort ausgebreitet u. getrocknet werden, damit sie nicht schimmeln, von der Schale befreit u. in etwa erbsengrofse Stücke zerkleinert werden. Lufttrockne Eicheln geben 17,5% Samenschalen u. 82,5% Cotyledonen. Letztere erleiden durch dieses Entbitterungsverfahren einen Verlust von rund 25%. 1 Tl. der entbitterten Eicheln giebt getrocknet u. gemahlen mit 1½ Tln. Roggen- oder Weizenmehl u. mit Sauerteig u. Salz verbacken ein schmackhaftes Brot, ja sogar schon mit der gleichen Menge dieser Mehle verbacken. Auch durch Gärung kann eine günstige Veränderung des Gerbstoffes bewirkt werden. Bei Behandlung von Eichelmehl mit Milch bei passender Wärme geht diese Veränderung vor sich, infolgedessen hat Vf. die Entbitterung von Eichelmehl nur noch den Gärungspilzen überlassen. Die ganze Arbeit der Entbitterung u. des Trocknens der Eicheln kann also erspart werden. (VDN.; PCH. **32**. 571—74. 1/9.) SACHSSE.

Heinrich Trillich, *Über Malzkaffee und Kaffeesurrogate.* Anknüpfend an seine früheren Unterss. über die Zus. der Kaffeesurrogate (**89**. I. 733) hat Vf. neuerdings eine Reihe von Malzkaffeesorten geprüft, welche infolge der Agitation für die Naturheilmethode aktuelles Interesse beanspruchen. Zunächst wendet sich Vf. gegen die verschiedenen unzutreffenden Methoden der *Extraktbestimmung im Malzkaffee*, wie solche seitens mehrerer Untersuchungsstellen angewendet worden sind. So wenig Wert eine rationelle Extraktbestimmung, d. h. die Bestimmung der in W. l. Extraktstoffe, gegenüber den Anforderungen an einen Malzkaffee betreffs des Wohlgeschmackes, Aromas, der Farbe etc. besitzt, so möchte Vf. dennoch folgende in Vorschlag bringen: 10 g Trockensubstanz werden mit 200 ccm W. im 350 ccm-Becherglase übergossen,

mit Glasstab gewogen, zum Sieden erhitzt u. 5 Min. im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten füllt man mit W. auf das ursprüngliche Gewicht auf, mischt gut durch, filtriert ab, verdampft 25—50 ccm in Ni-Schale auf dem Wasserbade u. trocknet bei 100° bis zur Konstanz. — Die Malzkaffeesorten des Handels lassen sich in drei Gruppen einteilen: 1. KATHREINER's Malzkaffee u. dessen Surrogate; 30—50 Extrakt von kaffeeartigem Geschmacke u. Geruche. — 2. Farbmalze mit 65% Extrakt von brenzlichem, wenig an Kaffee erinnerndem Geschmacke. — 3. Fabrikate aus anderen Rohmaterialien als Gerstenmalz mit 74—78% Extrakt von intensiv bitterem Geschmacke. — Die meisten Malzkaffees sind mit einer Zuckerglasur (0,56—5,82%) versehen, welche die Surrogate in feuchtwarmer Luft leicht klebrig macht. — Die *Bestimmung der Glasurstoffe* erfolgt am einfachsten durch Abwaschen von 10 g der ganzen Körner mit 100 ccm W. (1/2 stünd. Stehen unter Schütteln) u. Verdampfen eines bestimmten Volums. — Der Gehalt an Maltose (vielleicht durch teilweise Inversion des feuchten Stärkemehles beim Rösten entstanden) beträgt zwischen 4,00 u. 12,32%, der Säuregehalt, auf Essigsäure berechnet, 0,954—1,56%. Die Bestimmung der übrigen Bestandteile (Asche, Dextrin, Stärke, Eiweifs) liefert zur Beurteilung der Prodd. keine Anhaltspunkte.

In einem zweiten Teile seiner Mitteilung bespricht Vf. einige verwerfliche Kaffeesurrogate. „*Café in Büchsen*" (8,99% W., 9,00% Extrakt, 2,18% Asche) stellte sich als ein mit echtem gemahlenen Kaffee aufgefrischter getrockneter Kaffeesatz heraus. — *Kolakaffee* (6,82 W., 53,94 in W. l. Stoffe, 3,90 Asche, 0,47 Sand, 17,64 Zucker, 0,22—0,29% Caffeïn) war ein Gemisch von Cichorien, Weizen, Leguminosen u. wenig Kolapulver. — *Orientalischer Dattelkaffee* zeigte Bestandteile von Weizen, Cichorie, Rüben, Feigenkaffee u. echtem Kaffee (13,15 W., 60,83 Extrakt, 4,96 Asche, 0,86% Sand). — *Homöopathischer Gesundheitskaffee* ergab sich als ein Gemisch von Cichorien, Weizen u. Kakaoschalen. *Bavariakaffee* als ein solches aus Rüben, Feigen, Roggen u. Lupinen. — *Hygienischer Nährkaffee* bestand, ebenso wie *Kneipp'scher Gesundheitskaffee*, aus Cerealien- u. Eichelkaffee. — Zum Schlusse bespricht Vf. einige der von KORNAUTH (**90**. II. 221) aufgestellten Thesen u. bekämpft vor allem den Satz, dafs als Maximalwassergehalt der Surrogate 12% anzusehen sei, da nach seinen Verss. Feigenmehl unter den günstigsten Umständen 31,2% W. angenommen hatte. (ZAng. 1891. 540—47.) HEFELMANN.

J. Klein, *Bericht über die Thätigkeit des milchwirtschaftlichen Instituts zu Proskau für das Jahr vom 1. April 1890 bis 1. April 1891.* 1. Die regelmäfsige wöchentliche Untersuchung sowohl der vom Proskauer Dominium gelieferten, als auch der für das Dominium zentrifugierten Milch. D. der Institutsmilch lag zwischen 1,030—1,0312, u. war also selbst unter den wechselnden Fütterungsverhältnissen nur sehr geringen Schwankungen unterworfen; dagegen schwankte der Fettgehalt beträchtlicher, nämlich zwischen 2,63—3,31% (Instit.-Milch) u. 2,68 u. 3,37% (Dom.-Milch). D. bleibt fast ganz unbeeinflufst von den Schwankungen des Fettgehaltes, da D. auch sehr hoch war, als der Fettgehalt ein grofser war. — 2. Bestimmung des Fettgehaltes in geronnener Milch nach dem SOXHLET'schen Verfahren; vergl. KÜHN, **89**. II. 303; **91**. I. 1007. — 3. Versuche mit der grofsen regulierbaren sogen. Handzentrifuge von BURMEISTER u. WAIN. — 4. Hauptprüfung mit zehn Handmilchschleudern, veranlafst durch die Deutsche Landwirtschaftsgesellschaft, nämlich mit dem kleinen u. grofsen Handseparator von DIERKS u. MÖLLMANN-Osnabrück, der kleinen u. grofsen regulierbaren, der grofsen, nicht regulierbaren, sogen. dänischen Handzentrifuge von H. C. PETERSEN-Kopenhagen, der grofsen ARNOLDT'schen Handzentrifuge von LEFELDT u. LENTSCH, der Dreirad-Balancezentrifuge von der HOLLER'schen Karlshütte in Rendsburg, dann mit der kleinen, mittleren u. der grofsen, sogen. geräuschlosen Handzentrifuge von BRAUN-Berlin. (Sep.-Abdr. v. Vf.) PROSKAUER.

Allessandro Serafini, *Chemisch-bakteriologische Analysen einiger Wurstwaren. Ein Beitrag zum Studium der Nahrungsmittelkonservierung.* Die Analysenresultate stellen wir in nachstehender Tabelle zusammen:

Wurstsorte	W.	Fett	Asche	NaCl	B_2O_3	Salicylsäure	KNO_3	Stärke
	%	%	%	%	%	%	%	%
Frankfurter	13,24	70,61	1,94	2,04	0	0	0,42	0
Italien. Salami	41,63	33,36	1,56	4,81	0	0	0	0
Schweizer Landjäger . .	30,51	33,52	1,43	5,61	0	0	0	0
„ „ . .	26,16	34,76	1,84	6,69	0	0	0	0
„ „ . .	21,66	36,74	1,60	7,16	0	0	0	0
Mailänder Salami . . .	22,98	39,28	1,05	7,41	0	0	0	0
„ „ . . .	23,12	38,60	1,41	7,74	0	0	0	0
„ „ . . .	24,00	33,04	1,76	8,15	0	0	0	0
Regensburger Wurst . .	54.40	29,92	1,88	2,22	0	0	0,048	0
„ „ . .	61,44	20,93	1,53	3,24	0	0	0,054	0
„ „ . .	59,00	24,45	1,69	2,86	0	0	0,062	0
Gothaer Cervelat . . .	16,77	52,97	1,25	5,00	0	0	0,412	0
„ „ . . .	14,74	38,34	1,99	5,90	0	0	0,350	0
„ Salami . . .	17,32	49,73	1,69	5,74	0	0	0,558	0
„ „ . . .	16,93	49,50	1,46	5,26	0	0	0,426	4,775
Gewöhnl. Münch. Wurst	50,62	21,56	0,98	3,44	0	0	0.27	4,75
Ungarische Salami . .	21,59	36,72	1,33	5,44	0	0	0	0
„ „ . .	20,89	44,71	1,09	4,61	1,10	0	0	0
„ „ . .	21,26	39,11	1,35	4,58	0	0	0	0
Münchner Bratwurst . .	66,95	18,11	0,69	3,31	0	0	0	0
Münchner Leberwurst .	27,70	42,78	1,01	2,96	0	0	0	0

In allen 21 Proben fanden sich verschiedene Mikroorganismen in verschiedener Anzahl vor; die Bakterien existierten nicht nur in Sporenform, sondern haupsächlich in vegetativem, aber „latentem“ Zustande. Letzterer wird durch den geringen Wassergehalt bedingt; NaCl verzögert in einer Menge von 5—8% die Entwickelung der Bakterien. Borsäure u. Salicylsäure erscheinen für die Konservierung der Wurst unnötig; dasselbe gilt vom Salpeter, welcher zudem auch auf die Erhaltung der Farbe ohne Einfluſs ist. Im Wurstfleische fand sich ein Bacillus vor, welcher auch in den Gedärmen angetroffen wurde, woraus auf eine ungenügende Desinfektion der Ge därme geschlossen werden kann. Da bei der Zubereitung von Wurstwaren die Bakterien nicht ihre Entwickelungsfähigkeit verlieren, so darf Fleisch infektionskranker Tiere nicht zur Wurstfabrikation verwendet werden. (AH. **13**. 173—206. Rom. Hyg. Inst. München.) PROSKAUER.

Neumann Wender, *Fälschungen in Österreich-Ungarn. — Fleisch u. Fleischwaren.* Fleisch, das mehrere Tage in einem alten unventilierten Schrank aufbewahrt worden war, zeigte an der Oberfläche Flecken und rote Punkte, die von Micrococcus prodigiosus herrührten. — *Mehl, Brot, Hefe.* Roggenmehl war mit Maismehl versetzt. Sämtliche unters. Hefesorten waren mit Mehl, zumeist mit 30—50% verfälscht. — *Milch, Butter, Käse, Eier.* Die Marktmilch in Czernowitz zeigte im Jahre 1890 eine D. von 1,028 bis 1,036; Wässerung der Milch mit stark N_2O_5-haltigem W., Zusatz von Na_2CO_3, Verfälschung des Rahmes mit Mehl und Stärke wurden häufig beobachtet, ebenso Milch von kranken Kühen, sogar Blut und Colostrum fand sich in einigen Proben. Margarine ist in Czernowitz noch nicht eingeführt; gute Butter will Vf. ungesalzen auf den Markt gebracht wissen, um der starken Wässerung, bis 35%, zu steuern. Käse enthielt ranziges Fett. Faule Eier wurden an das einheimische Publikum verkauft, für den Export jedoch nur frische bestimmt. — *Kaffee, Kakao, Thee, Gewürze.* Kunstkaffee wurde nicht beobachtet, dagegen eine Reihe wertloser Surrogate. Kakao wies fremde Stärke, Schokolade Mehlzusatz auf. Thee war in den

meisten Fällen mit extrahiertem Thee, Weidenblättern u. s. w. ganz oder teilweise verfälscht. Fast aller nach Galizien eingeführter Thee bestand lediglich aus extrahiertem Thee. Gewürzpulver zeigten fast ausnahmslos fremde Zusätze; als Safran z. B. verkaufte man häufig Calendulablüten. — *Speiseöle*, *Essig*, *Konserven*. Olivenöl war mit Sesam- oder Cottonöl gefälscht; fast aller Essig war durch Verd. von Essigessenz mit W. in wechselnden Mengen hergestellt, zuweilen kamen SO_2- u. Cu-haltige Essigsorten vor. Konserven waren stets Cu-frei. (RFa. **5.** 21—24. Czernowitz. Lab. Vf.'s) HEFELMANN.

D. J. Coster u. **J. Mazure,** *Fälschungen in Holland.* (Schlufs v. **91.** II. 585) *Butter.* Um zu ermitteln, ob der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren in Beziehung stehe zu der Beschaffenheit des Rahmes derselben Milch, wurden drei Fraktionen Rahm auf Butter verarbeitet und letztere nach REICHERT unters. Die erste Fraktion ergab Butter der REICHERT'schen Zahl 12,0, die zweite 12,3 und dritte 12,2. Die Differenzen der einzelnen Fraktionen sind demzufolge sehr geringe. Butterfälschungen durch 20 bis 75% fremde Fette wurden in den gröfsten Dimensionen beobachtet; Naturbutter enthielt oft 14—30% Buttermilch und Salz. Als Maximalgehalt für Buttermilch und Salz setzen Vff. 12% (die bayerischen Chemiker setzen für gute Butter 15%, für marktfähige Butter 20% Nichtfett als höchste Grenze. D. Ref.) BAUMHAUER gab vor 20 Jahren als Maximalgrenze 5% an. — *Ziegenbutter* ergab die REICHERT'sche Zahl 14,2. — „*Kunstkäse*" war weiter nichts als verdorbener magerer Käse; mehrere andere Käsesorten erwiesen sich als mit fremden Fetten verfälscht. — *Fleisch.* Trichinen wurden nicht gefunden, dagegen entdeckte man bei zwei Schweinen starke Psorospermie, bei einer Henne Tuberkulose. (RFa. **5.** 24—26. Amsterdam.) HEFELM.

Mineralogische und geologische Chemie.

P. Jeremejew, 1. *Krystalle von Helvin und Martit aus dem Ilmengebirge.* Der Helvin, einzig durch seine Dimensionen, 3 cm Kantenlänge, stellt ein ganz regelmäfsig gestaltetes Tetraëder dar u. stammt aus einer feinkörnigen Albitmasse eines Pegmatitganges; der Martit bildet Aggregate polysynthetischer Oktaederzwillinge u. ist von Biotit, Äschinit und Zirkon begleitet. — 2. *Über das gediegene Silber der Grube Tscherepanorsky im Altai und über einige begleitende Mineralien.* Das Silber hat die Form isolierter Oktaeder u. wird begleitet von Schwefelkies, Mifspickel und Blende. — 3. *Über einen Topaskrystall vom Ilmengebirge.* Ein farbloser Krystall von 2 cm Länge in der Hauptaxe u. sehr gewöhnlicher Kombination, doch mit einer neuen rhombischen Pyramide 7 P. (771). — 4. *Über Aragonitkrystalle vom Berge Medcxianaya bei Kielce*, kleine Krystalle auf Kupfererz dieser Lagerstätte, Spalten überkleidend (9 P, ∞ P $\breve{\infty}$, ∞ P, P, P $\breve{\infty}$). Aragonit ist ein in Rufsland seltenes Mineral. — 5. *Neue Flächen an einem russischen Euklaskrystall.* Der nach a, b, c : 1,3; 0,9; 1,7 cm messende Krystall von hemipyramidal-prismatischem Habitus zeigt als neue Flächen: 3 P̶ 6 und $^{11}/_4$ P̶ ∞; er stammt aus den Goldsanden des Flusses Kamenka im südlichen Ural. (Mem. d. ks. russ. min. Ges. 24. Bd.; MJa. 1890. II. 19—22. Ref. BAUER.) SAUER.

N. v. Kokscharow, *Materialien zur Mineralogie Rufslands.* Aufzählung sämtlicher, bisher am Klinochlor beobachteter Krystallformen, Messungen an Kotschubeïtkrystallen von Texas u. aus den Ural, welche nahe Übereinstimmung mit jenen am Klinochlor zeigen. Aufzählung aller bisher an Euklas bekannt gewordenen Formen. Übersicht über die Kenntnis des Herderits. (1888. Bd. X. 1. Hälfte; MJa. 1890. II. 22—25. Ref. BAUER.) SAUER.

F. Berwerth, *Dritter Nephritfund in Steiermark.* Dieser gleicht sehr einem im

Johanneum von Graz aufbewahrten Stücke, das ein Geschiebe aus dem Sauflusse sein soll. Fundort des ersteren ganz unbekannt. Die deutlichen Fasern zeigen unregelmäſsigen, doch als Hornblende erkennbaren Querschnitt. (Ann. k. k. Hofmus. 1888. 79—83; MJa. 1890. II. 28. Ref. BAUER.) SAUER.

J. H. Vogel, *Über die chemische Zusammensetzung des Vesuvians.* Die Analysen wurden auf Veranlassung und unter Leitung von JANNASCH ausgeführt, auch exakte Wasserbestimmungen durch Glühen der Substanz mit Bleichromat im Verbrennungsrohr vorgenommen. Die untersuchten Vesuviane stammen von: 1. *Cziklowa,* gelblichgrüne Krystalle der Form: P, ∞P∞, 3 P 3. D. 3,38. — 2. *Bocco della Corbassera,* gelblichgrüne, stängelige Aggregate. D. 3,386. — 3. *Canzacoli,* gelbbraune Krystalle, ∞P vorherrschend, dann ∞P∞, 0 P, P. D. 3,404. — 4. *Zermatt,* 0,7 cm lange, dunkelbraun durchscheinende Krystalle, ∞P herrschend, ∞P∞ vertikal gestreift, ∞P 2, 0 P, P (mit Chlorit auf derbem Vesuvian). D. 3,488. — 5. *Egg,* ähnliche Formen wie 4. D. 3,406. — 6. *Egeran von Haslau,* mit Granat. D. 3,419. 7. *Sandford,* braune Krystalle. D. 3,419. — 8. *Eker.* Würfelähnliche Krystalle, ∞P, ∞P∞, ∞P, 0 P, m P. D. 3,328. — 9. *Arendal,* dunkelbraun, mit Hohlräumen, ∞P, ∞P∞, 0 P. D. = 3,38.

	SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	FeO	Al_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O
1.	37,00	0,12	1,53	0,83	17,51	36,56	3,82	0,02	0,51	2,61
2.	37,18	0,40	2,94	0,62	17,12	34,35	3,56	0,36	0,29	2,99
3.	36,29	—	3,85	1,23	16,31	36,01	2,70	0,23	1,36	3,41
4.	37,49	1,20	4,68	1,09	14,74	35,34	2,42	0,66	0,18	2,78
5.	36,68	0,41	2,62	2,76	16,70	34,97	2,51	0,25	1,18	1,15
6.	36,96	1,35	2,43	2,47	16,18	35,11	2,67	0,12	1,25	0,86
7.	37,49	—	2,79	3,08	16,03	33,84	2,13	0,16	1,83	1,25
8.	36,99	0,89	3,46	1,51	15,43	35,81	3,04	0,18	0,81	0,87
9.	36,81	0,28	3,92	2,21	16,25	35,49	2,72	0,16	0,52	0,98.

Li_2O überall in Spuren, desgl. MnO. Bei 7. u. 9. 0,37, bez. 0,14. (Inaugural Diss. Gött. 1888; MJa. 1890. II. 31—33. Ref. BAUER.) SAUER.

G. Lindström, *Zwei Idokras-(Vesuvian-)Analysen.* Der Jewreinowit von Frugard (1) u. der durch CuO blaugefärbte Cyprin von Tellemarken (2) enthalten beide ansehnliche Mengen von Fluor.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO
1.	39,15	0,19	18,27	1,14	1,57	0,10
2.	37,90	0,26	19,47	0,40	0,21	0,91

	CuO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	F
1.	0,18	34,98	2,39	0,07	0,06	0,55	1,73
2.	0,73	36,06	2,17	0,11	0,14	0,67	1,72.

(Geol. Fören. Förh. **10**. 1888. Stockh.; MJa. 1890. II. 33. Ref. SCHEIBE.) SAUER.

Michel-Lévy u. **Termier**, *Neues Beispiel paralleler Verwachsung von Andalusit und Sillimanit.* Diese wurde in einem granitischen Cordieritgneiſs von Mt. Pilat beobachtet u. ist derart, daſs die gleichnamigen Axen parallel sind. Sillimanit bildet nicht lange Nadeln, sondern mikroskopisch breite Fladen, welche in den Andalusit hineinwachsen. (Bull. soc. franç. d. min. **12**. 56—59; MJa. 1890. II. 38—39. Ref. MÜGGE.) SAUER.

G. Holm, *Vorkommen von krystallisiertem Pyrosmalit bei Dannemora.* In einer Spalte von feinkörnigem, dunkelgrünem, mit Magnetit u. Granat vermischten Augit sitzen glänzende, bräunlichgelbe, prismatische Krystalle der Kombination 0 P, ∞ P. (Geol. Fören. Förh. **10**. 18. 1888. Stockh.; MJa. 1890. II. 54. Ref. SCHEIBE.) SAUER.

W. C. Brögger, *Über ein norwegisches Vorkommen von Pseudobrookit in grofsen Krystallen.* Die ungewöhnlich bis mehrere Zoll grofsen Krystalle mit Kjerulfin bei Havredal im Kirchspiel Bamle gefunden, zeigten die Flächen ∞P$\bar{\infty}$, ∞P2, $^1/_2$ P $\bar{\infty}$, parallel zur Vertikalaxe gestreift. Möglicher Weise gehört das Mineral auch der Apatitlagerstätte in Ödegården an. (Geol. Fören. Förh. **10.** 21. 1888. Stockh.; MJa. 1890. II. 54—55. Ref. Scheibe.) Sauer.

W. Müller, *Pseudomorphose von Limonit nach Pyrit von Rockbridge Co. in Virginia mit vorherrschendem Ikositedraeder.* Es liegen zwei 2,5, bez. 1,75 cm grofse Krystalle vor; untergeordnet tritt Abstumpfung durch die Würfelfläche hinzu, überdies ist feine Streifung in der Nähe der trigonalen Ecken parallel den gebrochenen Würfelkanten wahrzunehmen. Im Innern der Pseudomorphosen sind noch Reste von Pyrit vorhanden. (MJa. 1890. II. 199—200.) Sauer.

L. Darapsky, *Castanit,* wie Homannit u. Amarantit auf olivgrünem, krystallinischem Copiapit aufsitzend, glänzende, kastanienbraune, stängelige Krystalle bildend. Dieselben sind durchsichtig mit rotem Schein, besitzen einen orangefarbenen Strich. H.3, D. 2,18, sind von W. angreifbar, in HCl schwer l. und besitzen die Zus. $Fe_2O_3.2SO_3.8H_2O$. Der nahestehende Amarantit enthält $7H_2O$, der Hohmannit $13H_2O$, der Paposit $10H_2O$. (MJa. 1890. II. 267—69.) Sauer.

F. v. Sandberger, *Zinnhaltiges Magneteisen vom Büchig bei Hirschberg a. d. Saale (Oberfranken).* Dieses Magneteisen enthält auf Grund qualitativer Analyse: FeO, Fe_2O_3, MnO, MgO und dazu Zinn. In welcher Oxydationsstufe dasselbe vorhanden ist, wurde zwar noch nicht entschieden, doch ist schon der Nachweis des Vorkommens von zinnhaltigem Magnetit recht interessant. (MJa. 1890. II. 269—70.) Sauer.

Fr. Gräff, *Über ein Gestein der Mondhalde im Kaiserstuhl.* Es ist ein metermächtiger, in den Schlackenagglomeraten aufsetzender Gang von Tephrit mit makroskopischen Einsprenglingen von Augit, Hornblende spärlichem, etwas basischem Plagioklas u. exogenem Quarz, die in einer aus Augit, Hornblende, Labrador, opakem Erz u. reichlichem Glas bestehenden Grundmasse liegen; in der Gangmitte ist das Glas farblos und mikrolithisch entglast, am Saalbande braun und mikrolithenarm, gelatiniert mit HCl u. ist kalireich. Zusammens. des Gesteines entspricht der eines vesuvischen Leucittephrites (aber ohne Leucitausscheidung); 1. aus der Gangmitte. D. 2,554 (38,35 in HCl l.), 2. Saalband, D. 2,651 (78,20 in HCl l.).

(Auffällig ist in der nachfolgenden Analyse der hohe Wassergehalt, ganz besonders in der Gangmitte. D. Ref.)

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	H_2O	P_2O_5
1.	51,53	1,33	18,28	4,89	2,11	0,18	1,69	5,10	3,01	4,74	6,90	—
2.	50,08	1,39	18,87	3,48	3,49	0,29	2,14	6,70	4,10	4,58	4,17	—

Überdies in 2: Cl = 0,18; CO_2 = 0,26; S = 0,04. In 1 : S = 0,07.
(Oberrh. Geolog. Ver. 22. Vers. 1889. 26—29; MJa. 1890. II. 64—65. Ref. Bücking.) Sauer.

A. Leppla u. A. Schwager, *Der Nephelinbasalt von Oberleinleiter.* Aufser dem Petersberg-Culmbach der einzige Basalt im Frankenjura, mit zahlreichen bis haselnufsgrofsen Olivineinschlüssen und spärlichen gröfseren Augitkrystallen in einer aus Augit, opakem Erz, Glas und Nephelinkryställchen bestehenden Grundmasse. Auf Grund der Analysen berechnet sich die Zus. des Gesteines etwa zu: 77,6% *Augit,* 9,8% Olivin ($6Mg_2SiO_4,Fe_2SiO_4$) 5% Nephelin u. kalireichem Glas, 4,5% Titaneisen, 1,8% Apatit, 1,3% Calcit. Fremde Einschlüsse sind eckige Bruchstücke von Kalk und Dolomit, welche dem benachbarten Jura entstammen, z. Tl. nur wenig verändert, lokal jedoch gröber krystallinisch und reich an Eisencarbonat sind. Diese Veränderung

wird daraus erklärt, dafs die Kalkeinschlüsse durch Entweichen der CO_2 porös wurden und nachher bei Verwitterung des Basaltes von neuem Carbonate aufnahmen. Von dem reichlichen Analysenmaterial der Arbeit (16 Analysen) teilen wir folgende wichtigere Analysen mit. 1. Bauschanalyse (Auszug mit HCl = 66,3%; undenkbar in Betracht der oben erwähnten 77% Augit d. Ref.). 2. Augit. 3. Olivin. 4. Umsetzungsprod. d. Olivins (woher die Al_2O_3 d. Ref.?) 5. Scyphienkalk. 6. Dolomit im Kontakt mit Basalt.

	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO
1.	39,16	1,52	10,06	6,54	7,71	0,11	15,30
2.	46,48	—	6,24	5,88	4,42	Sp.	23,45
3.	40,17	—	—	—	12,69	0,33	1,20
4.	42,79	—	6,34	—	19,67	—	3,44
5.	0,03	—	0,02	0,03	0,21	0,05	52,06
6.	0,22	—	0,06	1,08	Sp.	0,03	32,00

	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	P_2O_5	CO_2
1.	13,74	1,46	2,38	1,55	0,75	0,58
2.	13,51	—	—	0,20	—	—
3.	45,60	—	—	—	—	—
4.	12,26	0,73	0,80	13,98	—	—
5.	3,03	0,11	0,27	—	—	44,25
6.	19,38	0,26	0,14	0,03	—	47,30

D. 1. 3,023. 2. 3,417. 3. 3,475. 5. 2,270. 6. 2,818. (Bayersch. geogn. Jahresh. l. 1888. 65—74; MJa. 1890. II. 65—67. Ref. Bücking.) Sauer.

F. Toula, *Über die von L. v. Höhnel aus Ostafrika mitgebrachten Gesteine.* Auf einer mit Graf Teleki ins äquatoriale Ostafrika ausgeführten Reise wurden folgende durch A. Rosiwal mikroskopisch bestimmte krystalline Gesteine gesammelt: Anomithypersthenplagioklasgneifs von Pangani, Amphibolgneifs und Gneifsgranulit von Mruasi, Amphibolhypersthengranulit von Lewa und Kwafungo; Granulit und Hypersthenaugitamphibolit von Kisingo und Dschipesee, Oligoklasgranulit und Granatamphibolit aus der Ssogonojkette, südlich von Kilimandjaro; Zweiglimmergneifs aus Ukumbani zwischen Kilimandjaro und Kenia; am Kwasso-Njiro, n. w. vom Kenia stehen an: Oligoklasmikroklingneifs, Hornblendegneifs mit Biotit und apatitreicher Oligoklasbiotitgneifs. Von Njiroberg liegen vor: Amphibolit, Amphibolepidotschiefer, Anorthitdioritschiefer. Auf diesem Grundgebirge erheben sich die Vulkanriesen des Kilimandjaro und Kenia. Vom Kenia stammen Phonolith u. Anorthoklasphonolith, Quarztrachyt aus Kikuja, Felsoliparit und andesitischer Trachyt vom Rudolfsee (Njiroberg) Augitandesit und Andesitpechstein vom Kenia und dem Osten des Baringosees, Basalte von Kikuja, aus dem Settinagebirge und dem Leikipiaabfall. (MJa. 1890. II. 186—87.) Sauer.

O. Herrmann und **E. Weber**, *Kontaktmetamorphische Gesteine der westlichen Lausitz.* Die Sektionen Radeberg, Kamenz, Königsbrück (von E. Weber), Pulsnitz, Bischofswerda, Kloster St. Marienstern (von O. Herrmann), sowie Pillnitz und Neustadt (von G. Klemm) gehören dem Lausitzer Grannitterrain an, welches an die nordsächsische, wahrscheinlich silurische Grauwackenzone anstöfst und Schollen sowie kleinere Fragmente der Grauwacke einschliefst. Die kontaktmetamorphen Erscheinungen an der Grauwacke sind in vielen Fällen ähnlicher Art, wie sie Ref. ebenfalls an grauwackeartigen Gesteinen des Syenitkontakthofes westlich von Meifsen beschrieben hat; merkwürdiger Weise aber fehlt den Lausitzer Kontaktgesteinen Andalusit vollständig. Die Prodd. der Umwandlung aus den feinkörnigen und dichten Grauwacken, sowie Grauwackenschiefer sind einerseits krystalline Grauwacken, sowie

Knoten- und Fleckengrauwacken, andererseits sogenannte Quarzglimmerfelse. Das wesentlichste Neubildungsprod. der Fleckengrauwacken ist Muscovit, dazu kommen lauchgrüner Glimmer, Biotit, Quarz, spärlicher Feldspat und Turmalin. Die Knoten bestehen aus Anreicherungen von Muscovit, grünlichem Glimmer oder Cordierit. Eine charakteristisch ausgeprägte Beschaffenheit besitzen die das intensivste Umwandlungsprod., die sogen. Glimmerfelse (Corunbianitgneiſse NAUMANN's) zusammensetzenden Mineralien; der *Quarz* ist so gut wie frei von Flüssigkeitseinschlüssen (wie im Meiſsner Gebiete), reich an runden Einschlüssen von Magnetit und Biotit — der *Muscovit* infolge unregelmäſsiger Umrisse und zahlloser Einschlüsse runder Quarze von einem skelettförmigen Habitus — der Feldspat (Orthoklas, Mikroklin, Plagioklas) wie in den Meiſsner Gesteinen auffallend frisch und gleichfalls reich an Körnchen von Quarz, Biotit, Magnetit; das letztere gilt auch für *Cordierit*, welcher jedoch selten frisch, sondern überaus leicht in grünliche faserige Glimmeraggregate übergeht. Einschluſsreich ist auch der Turmalin, wo er erscheint, und, wie bei Meiſsen, auffällig rötlichbraun gefärbt. Das Gefüge der Glimmerfelse ist das bekannte des Hornfels, es wird hier als Bienenwabenstruktur bezeichnet. Als Kontaktwirkungen endogener Natur sind schieferige Abänderungen des Granites aufzufassen, die, wie das Mikroskop lehrt, nicht dynamische Umbildungen sind, sondern sicher eine Art von Fluidalphänomen andeuten. Dieses stellt sich meist da ein, wo der Granit in besonders reichem Maſse mit fremden Einschlüssen erfüllt ist u. wird durch parallelstreifige Anreicherung des Biotit erzeugt. MJa. 1890. II. 187—89.) SAUER.

Patente.

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung eines blauen substantiven Baumwollfarbstoffes aus o-Dianisidin und α-Naphtolmonosulfosäure (1-3)*. Die α-Naphtolmonosulfosäure 1-3 wird dargestellt, indem entweder die Diazoverbindung der Amido-G-säure (Patent Nr. 27 378) durch Kochen mit A. zers. u. die so erhaltene Naphtalindisulfosäure (1-3) mit Ätzalkalien verschmolzen wird, oder indem die Amido-G-säure zunächst durch Schmelzen mit Alkali in eine Amidonaphtolmonosulfosäure (Patent Nr. 53 076) verwandelt wird, aus welcher durch Diazotieren u. Zersetzen in alkoh. Lsg. die Amidogruppe abgespalten wird.

Bei der Kombination dieser α-Naphtolmonosulfosäure mit Tetrazodiphenoläther entsteht ein sehr klarer Farbstoff, welcher auch bei künstlicher Beleuchtung rein blau erscheint. (Pbl. **12**. 611. DR. 57 545. 5/3. 90.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung grauer Farbstoffe aus Nitrosodialkylanilin mit 1-5-Dioxynaphtalin, bezw. 1-2-Tetraoxydinaphtyl*. Durch Einw. von salzsauren dialkylierten Nitrosoanilinen auf 1-5-Dioxynaphtalin, bezw. auf 1-2-Tetraoxydinaphtyl (aus β-Naphtochinon) in der Wärme entstehen graue basische Farbstoffe, welche teils zum Druck, teils zum Färben tannierter Baumwolle dienen. (Pbl. **12**. 612. DRP. 57 547. 12/4. 90.)

Remy, Erhart & Co., Neuwied, *Darstellung von Azofarbstoffen aus Amidobenzenylphenylamidomercaptan*. Die Diazoverbindung des Monoamidobenzenylamidophenylmercaptans, erhalten aus der von HOFMANN dargestellten Mononitroverbindung, liefert beim Kuppeln mit α-Naphtylaminsulfosäure (PIRIA) eine rotorange, mit β-Naphtylaminsulfosäure (BRÖNNER) einen orange, mit β-Naphtolmonosulfosäure (BAYER) einen lachsroten und mit β-Naphtoldisulfosäure R einen blauroten Farbstoff. Die Farbstoffe färben Baumwolle und Wolle im alkalischen Bade. (Pbl. **12**. 612. DRP. 57 557. 14/9. 90.)

Schluſs der Redaktion: den 21. Oktbr. 1891.

Chemisches Central-Blatt.

1891 Band II. **No. 20.** **11. November.**

Allgemeine und physikalische Chemie.

G. G. Stokes, *Über einen optischen Nachweis der Gegenwart suspendierter Substanzen in der Flamme.* Läßt man einen Kegel durch eine Linse konvergent gemachten Sonnenlichtes durch eine Kerzenflamme gehen, so beobachtet man dort, wo der Lichtkegel die leuchtende Hülle der Flamme passiert, 2 Streifen Licht, die heller sind als die Flamme, die von der Brechung des Sonnenlichtes an den in der Flamme suspendierten Substanzen herrühren. Das Licht ist polarisiert in einer Ebene, die den Lichtkegel und die Sehrichtung enthält, zeigt also dieselbe Erscheinung wie Licht, welches durch kleine feste Körper zerstreut wird. Die Zerstreuung des Lichtes findet nicht in der äußeren nicht leuchtenden Hülle, in dem Kern und dem unteren blauen Tl. der Flamme statt, auch nicht in einer entleuchteten Bunsenflamme, wohl aber in einer leuchtenden Gasflamme. Die Flamme des A. giebt die Erscheinung nicht, die des Ae. giebt sie in ihrem leuchtenden Tle. Eine durch Chlornatrium leuchtend gemachte Bunsenflamme zerstreut das einfallende Licht nicht, woraus hervorgeht, daß das Chlornatrium entweder gasförmig darin enthalten ist oder doch in so feiner Verteilung, daß durch die Zerstreuung des Lichtes die Ggw. fester oder flüssiger Tle. nicht mehr nachgewiesen werden kann (ChN. **64**. 167—68). BODLÄNDER.

James Walker, *Die neue Lösungstheorie.* Die Arbeit enthält eine Übersicht über die Erfolge der modernen Lösungstheorie, welche nach der Meinung des Vf.s in Großbritannien nicht genügend bekannt sei. Insbesondere wird betont, daß die sogen. „Hydrattheorie“ schon aus dem Grunde nicht konkurrieren könne, weil sie bisher zu neuen Ergebnissen nicht geführt habe. (PMg. [5.] **32**. 355—65. Oktober.)
NERNST.

Theodor Gross, *Über die Prinzipien der Thermodynamik chemischer Vorgänge.* Vf. geht von der Ansicht aus, daß die Anwendung des zweiten Hauptsatzes auf chemische Vorgänge nicht statthaft sei. — Vf. stellt seinerseits eine Anzahl Sätze auf, deren wichtigste folgende sind: 1. Chemische Änderungen sind stets in jedem Momente ihres Verlaufes stürmisch (irreversibel? d. Ref.), auch wenn die einzelnen momentanen Energieänderungen, woraus sie bestehen, beliebig langsam aufeinander folgen. 2. Der Zustand eines Massensystems kann, während er sich chemisch ändert, nicht isotherm sein. 3. In einem isolierten, irgendwie begrenzten Körpersystem, das molekular zusammenhängt, kann stets nur ein Teil der Masse eine chemische Änderung erleiden, der aus den anderen Teilen des Systems, die ungeändert bleiben oder sich nur sekundär ändern, positive oder negative äußere Energie aufnimmt. 4. Sind A und B zwei Gleichgewichtszustände einer sich chemisch ändernden Masse, so daß A unmittelbar vor, B unmittelbar nach ihrer chemischen Änderung liegt, und sind ferner die chemisch selbständigen Teile von M im Zustande A m_1, m_2 u. s. w. mit den spez. Wärmen c_1, c_2 u. s. w., und im Zustande B μ_1, μ_2 u. s. w. mit den spez. Wärmen γ_1, γ_2 u. s. w., so ist immer

$$c_1 m_1 + c_2 m_2 + \cdots > \gamma_1 \mu_1 + \gamma_2 \mu_2 + \cdots$$

Letzteren Satz sucht Vf. mit einer Anzahl Beispiele zu belegen. (RPh. **27**. 451—70.)
NERNST.

P. Duhem, *Über ein Theorem von J. Willard Gibbs.* Mitteilung eines ausführlicheren Beweises für folgenden, von GIBBS (1878) zuerst gefundenen Satz: In einem System von zwei koexistierenden Phasen ist es, damit der Druck bei konstanter Temperatur ein Maximum oder Minimum sei, notwendig und hinreichend, daſs die beiden Phasen von gleicher Zusammensetzung sind; die gleiche Bedingung ist notwendig und hinreichend, wenn bei konstantem Druck umgekehrt die Temperatur ein Maximum oder Minimum sein soll. Dieser Satz läſst sich z. B. auf die Dampfspannung eines Gemisches zweier Fll. anwenden. (ZP. **8**. 337—39. 11/9. Lille.)
NERNST.

G. Hinrichs, *Anzeige des allgemeinen Gesetzes, nach welchem die Temperatur des Zustandswechsels unter jeglichem Druck in einfacher Weise von der chemischen Konstitution der Körper bestimmt wird.* (ZP. **8**. 229—34. — C. **91**. II. 100.) NERNST.

G. Hinrichs, *Die Berechnung des Siedepunktes einer beliebigen Flüssigkeit unter jeglichem Druck.* (ZP. **8**. 340—42. — C. **91**. II. 100.) NERNST.

A. van Bijlert, *Einige Beobachtungen auf kryoskopischem Gebiet.* Die wiederholt beobachtete Thatsache, daſs die Gefrierpunktserniedrigung kleiner ist, als sich aus dem Molekulargewicht der gelösten Substanz berechnen läſst, wurde in gewissen Fällen von VAN'T HOFF (**90**. I. 1046) dahin gedeutet, daſs das Lösungsmittel nicht rein, wie es die Anwendung der RAOULT-VAN'T HOFF'schen Formeln verlangt, sondern gemischt mit der gelösten Substanz als „feste Lösung" auskrystallisiert. Diese Vermutung hat Vf. nun in einigen Fällen experimentell geprüft. Da bei teilweisem Ausfrieren eine vollständige Trennung von Mutterlauge u. ausgefrorenen Krystallen unmöglich ist, so konnte die Frage durch direkte analytische Bestimmung der Krystallmasse (Krystall u. Mutterlauge) allein nicht entschieden werden, sondern es muſste die Quantität der an den Krystallen anhaftenden Mutterlauge bekannt sein. Die Bestimmung der letzteren geschah auf Grund folgender Überlegung: Ist in der Lsg. gleichzeitig eine dritte Substanz gelöst, welche normale Gefrierpunktserniedrigung liefert, also eine Substanz, von welcher anzunehmen ist, daſs sie nicht mit auskrystallisiert, so wird die Menge, welche man von ihr in der Krystallmasse findet, die Quantität der an den Krystallen anhaftenden Mutterlauge berechnen lassen. Die Methode liefert natürlich um so genauere Resultate, je vollständiger die Trennung von Krystall u. Mutterlauge gelingt. Für die Wahl des dritten Körpers wird natürlich seine leichte und genaue Analysierbarkeit maſsgebend sein.

Wegen der in den speziellen Fällen angewandten, teilweise nicht einfachen analytischen Methoden muſs auf das Original verwiesen werden. Die Resultate, zu denen Vf. gelangt, sind folgende: Beim Ausfrieren der Lsgg. von Thiophen in Bzl., wobei als dritter Körper Diphenylamin oder Jod diente, findet ein Mitauskrystallisieren des Thiophens im Betrage von etwa 14 % des ursprünglich in der Lsg. anwesenden Gehaltes statt. Bei Lsgg. von m-Kresol in Phenol ergeben sich keine nach dieser Methode bestimmbare Mengen auskrystallisierten m-Kresols. In diesen beiden Fällen waren die Gefrierpunktserniedrigungen zu klein. Bei Lsgg. von Antimon in Zinn (dritter Körper Silber) und von β-Naphtol in Naphtalin (dritter Körper Jod), in welchen Fällen durch Zusatz des gelösten Stoffes eine Erhöhung des Gefrierpunktes beobachtet wird, ergab sich, daſs die gelöste Substanz mit gröſserem Prozentgehalte in den ausgeschiedenen Krystallen wie in der ursprünglichen Lsg. vorhanden ist. (ZP. **8**. 343—66. 11/9. Lab. Amsterdam.) NERNST.

P. Duhem, *Über den dreifachen Punkt.* Die Arbeit bildet ein Resumé der bekannten thermodynamischen Gesetze über die Vorgänge der Schmelzung, Sublimation und Verdampfung. (ZP. **8**. 367—82. 11/9. Lille.) NERNST.

Wilhelm Bersch, *Über die Umsetzung von Oxyden und Hydroxyden schwerer Metalle mit Halogenverbindungen der Alkalien.* Bei der Behandlung von Quecksilber-

oxyd mit der wssr. Lsg. von Halogensalzen der Alkalien geht ein Teil desselben in Lsg. unter Bildung des betr. Alkalis. Der Gleichgewichtszustand, welcher sich im Sinne der Gleichung z. B.:

$$HgO + 2KCl + H_2O = HgCl_2 + 2KOH$$

herstellt, wurde vom Vf. in der Weise untersucht, daſs frisch bereitetes Quecksilberoxyd in äquivalent normale Lsgg. der betr. Salze eingetragen u. nach hinreichend langer Zeit das gebildete Alkali titriert wurde. Beistehende Kurventafel (Fig. 76) giebt eine Übersicht über die Versuchsergebnisse. Die an den Endpunkten der Kurven befindlichen Zahlen bedeuten die Menge des in das Alkali verwandelten Salzes, ausgedrückt in $^0/_0$; einem Teilstrich entspricht eine Zu- oder Abnahme an freiem Alkali von $0{,}1^0/_0$ (beim KJ von $1^0/_0$). Von der Natur des positiven Bestandteiles des Salzes ist der Gleichgewichtszustand fast unabhängig.

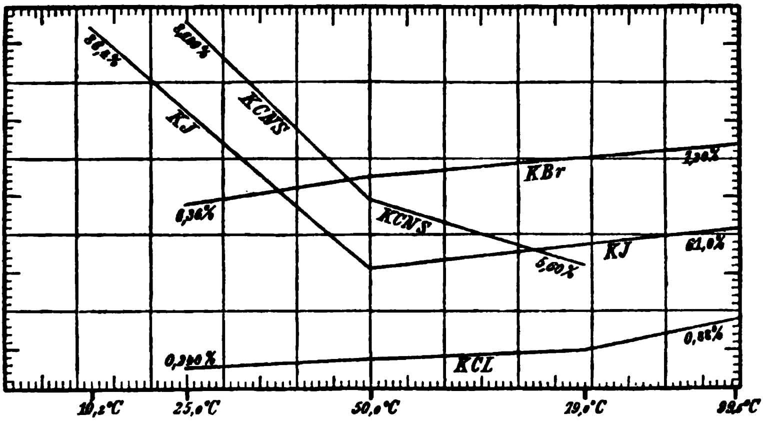


Fig. 76.

Vf. versucht. wenigstens qualitativ die Gesetze der Thermodynamik u. der chem. Massenwirkung anzuwenden. Aus ersteren ergiebt sich, daſs mit steigender Temperatur der Gleichgewichtszustand sich nach derjenigen Richtung der Reaktionsgleichung hin verschieben muſs, in welcher die Reaktion unter Wärmeabsorption verläuft; soweit an den thermochemischen Daten sich diese Forderung der Theorie prüfen lieſs, fand Übereinstimmung statt. Das Gesetz der Massenwirkung verlangt unter Berücksichtigung der elektrolytischen Dissociation, daſs bei Anwendung gleich stark dissociierter Salze der Gleichgewichtszustand von der Natur des positiven Radikals unabhängig sein u. das Quecksilberoxyd sich um so reichlicher lösen muſs, je schwächer das gebildete Quecksilbersalz dissociiert ist, was beides mit den Versuchsergebnissen in Übereinstimmung sich befindet.

Die Oxyde des Kadmiums u. Bleies setzen sich mit Halogenalkalien ebenfalls in der Weise um, daſs Alkali gebildet wird; auch die Oxyde des Kupfers, Goldes und Platins liefern mit Jodkalium alkalische Lsgg.; in den Fällen, wo das betr. Metall mit dem Halogen eine unl. Verb. bildet, geht natürlich die Rk. so gut wie vollständig vor sich. (ZP. 6. 383—95. 11/9. Phys.-chem. Lab. Leipzig.) Nernst.

Stefan Bugarszky, *Über die Geschwindigkeitskoeffizienten der Basen.* Die Bestimmung der nach Guldberg-Waage's Theorie berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten einiger Basen bei ihrer Verseifung durch Methylacetat lieferte für eine Temperatur von 19,4° bei den darüberstehenden Konzentrationen folgende Werte:

Base	Verdünnung in Litern			
	20	40	80	160
KOH	132,9	129,2	—	—
LiOH	129,8	—	—	—
NaOH	127,2	126,2	124,1	—
$Ba(OH)_2$	124,6	125,2	126,9	—
$Sr(OH)_2$	—	121,6	—	—
$Ca(OH)_2$	—	121,2	126,1	126,4

Die Zahlen beziehen sich auf das cg-System, d. h. als Einheit der Zeit gilt die Sekunde u. als Einheit der Konzentration eine Lsg., die im Kubikzentimeter ein g-Molekül der reagierenden Substanzen enthält.

Die Thatsache, daſs die obigen Basen so übereinstimmende Koeffizienten besitzen, erklärt sich, wie schon Arrhenius (**88**. 847) fand, daraus, daſs sämtliche Basen bei den angewendeten Verdünnungen fast vollständig elektrolytisch dissoziiert sind. Mit der Verd. wachsen die Koeffizienten ein wenig, was in der Zunahme der elektrolytischen Dissociation mit abnehmender Konzentration seine Erklärung findet. Zwischen den elektrischen Leitungsvermögen u. den Geschwindigkeitskoeffizienten findet annähernde Proportionalität statt. (PZ. **8**. 398—418. 11/9.) Nernst.

G. Hinrichs, *Berechnung des Molekularvolums*. Die Dichtigkeit organ. Verbb. sucht Vf. nach zwei Methoden zu berechnen. Der *statischen Methode* liegt die Annahme zu Grunde, daſs die normalen Paraffine ein gerades Prisma bilden, welche n Knoten besitzen (n = Anzahl der C-Atome) u. zu beiden Seiten in ein H-Atom auslaufen. Es wird für das Molekularvolum die Formel aufgestellt:

$$V_n = kn + 2h,$$

worin

$$h = h' + k'(V - n).$$

Setzt man:

$$h = 17{,}8 \quad h' = 3{,}75, \quad k' = 0{,}1, \quad V = 15,$$

so läſst sich mit Hilfe dieser Zahlenwerte V_n für die normalen Paraffine recht gut berechnen.

Bei der Berechnung nach der *dynamischen Methode* geht Vf. von der Hypothese aus, daſs die Flüssigkeitsmoleküle um die Axe des kleinsten Trägheitsmomentes rotieren; für die Ester $C_nH_{2n}O_2$ findet Vf.:

$$V_n = 24{,}6\,n + 2\varepsilon,$$

worin:

$$\varepsilon = 1{,}25(7 - n).$$

(Cr. **113**. 36—38. 6/7.) Nernst.

G. Hinrichs, *Mechanische Bestimmung der Verkettung der Kohlenstoffatome in den organischen Verbindungen*. Geht man von der Annahme aus, daſs die Kohlenstoffatome der normalen Paraffine in einem geradlinigen Prisma angeordnet sind, so sind die Stellungen:

```
H h h h . . . . h h h H
  C C C . . . . C C C
```

oder, je nachdem die Anzahl der C-Atome gerade oder ungradee ist, die Stellungen:

```
H h C h     h C h H (ungerade)
  C h C . . . C h C
H h C h     C h C
  C h C . . . h C h H (gerade)
```

denkbar; in dieser schematischen Darst. bedeutet h die Gruppe 2H. Vf. meint, daſs

man aus dem bekannten Verhalten der Fettsäuren, deren F. abwechseld steigen und fallen, auf das zweite Schema schliefsen müsse. (Cr. **113**. 313—15. [17/8.*].) NERNST.

A. N. Schtschukarew, *Über die Reaktionsgeschwindigkeiten der direkten Verbindung von Halogenen mit Metallen.* Bei seinen Unterss. bediente sich Vf. der Formel für die Geschwindigkeiten der sogen. dimolekularen Reaktionen $\frac{dc}{dt} = KCC_1$ (C u. C_1 — die Konzentrationen der reagierenden Körper, t — Zeit, K — Konstitution), welche für den gegebenen Fall — Einw. von den reagierenden Körpern fest, dessen thätige Menge konstant — die Form $\frac{dc}{dt} = KC$ annimmt, woraus sich $k = \frac{lg_n C_0 - lg_n C_n}{T}$ ergiebt. Bei den Verss. wurde T als konstant angenommen, die Anfangskonzentration C_0 war veränderlich. Die Versuchstemperatur war 15—17° R. Erhalten wurden aus 5—9 Bestimmungen folgende Konstanten:

für $Zn + Cl_2$ K = 0,25; für $Zn + Br_2$ K = 0,26; für $Zn + J_2$ K = 0,23; für $Fe + S_2$ K = 0,24; für $Sn + Cl_4$ K = 0,22; für $Sn + Br_4$ K = 0,25; für $Al + Cl_3$ K = 0,24; für $Al + Br_3$ K + 0,23; für $Al + J_3$ K = 0,24.

Vf. hält diese Werte für gleich, um so mehr, als manche seiner Versuche den Charakter vorläufiger Verss. haben, und glaubt, die Rk. der Metalle mit Halogenen also ausdrücken zu können: Die Mengen Metall (wenigstens die der bis jetzt untersuchten Metalle), welche sich mit Halogenen verbinden, sind bei gleichen oder äquivalenten Konzentrationen der letzteren in bestimmten Zeiträumen direkt ihren Atomgewichten u. umgekehrt ihren Atomigkeiten proportional, d. h. $l = K \frac{A}{V}$, wo l die in Rk. tretende Metallmenge, A dessen Atomgewicht und V die Atomigkeit der entstehenden Verb., K = Konst. (Sitzungsprotokoll der Vers. des Vereins für Pflege d. Naturk., Anthropol. u. Ethnogr. durch Ž. **23**. I. II. 1. 27/9. [9/10.*].) JANEČEK.

F. Stohmann, *Kalorimetrische Untersuchungen.* 25. Abhandlung. **F. Stohmann** und **H. Langbein**, *Über den Wärmewert der Nahrungsbestandteile und deren Derivate.* Zur Messung des in den Nahrungsmitteln und deren Zerfallprodd. enthaltenen Kraftvorrates, ausgedrückt in dessen Wärmeäquivalent, wählte Vf. zuerst die von ihm vervollkommnete Kaliumchloratmethode, welche Zahlen lieferte, welche den mittels der BERTHELOT'schen Bombe gewonnenen sehr nahe kommen. So ergaben die vom Vf. (**90**. II. 780) mittels der Bombe erhaltenen Wärmewerte der Tierfette gegenüber der Kaliumchloratmethode einen um 1,4 % höheren Wert. Die Abweichungen der Resultate liegen immer in gleicher Richtung und haben nahezu gleiche Gröfse, so dafs sehr wahrscheinlich die Fehler nicht in dem Prinzipe der Kaliumchloratmethode, sondern in einer nicht ganz richtigen Ermittelung der bei den Berechnungen angewandten Konstante ihren Grund haben. Die gewonnenen Werte lassen den Kraftumsatz des Körpers verfolgen. — I. *Eiweifsstoffe.* Die Bestimmungen des Wärmewertes geschahen durch Verbrennen in auf 24 Atmosphären verdichtetem Sauerstoff. Hierbei wurde unmittelbar der Wärmewert gemessen, wie er sich bei der Verbrennung der Substanz zu den Endprodd.: Kohlensäure (Gas), Wasser (flüssig), Stickstoff (Gas), Schwefelsäure (verdünnt) ergiebt und also sowohl die Verdünnungswärme, als auch die Bildungswärme der Schwefelsäure einschliefst. Letzteren beiden Wärmetönungen wurde Rechnung getragen. Bei der Verwertung der Zahlen zu physiologischen Zwecken nähern sich jedoch die direkt ohne Rücksichtnahme auf jene Wärmetönungen gefundenen Werte der Wahrheit am meisten, da beim Stoffwechsel der Tiere weder eine Verbrennung zu reiner Schwefelsäure, noch zu schwefliger Säure erfolgt, sondern hauptsächlich schwefelsaure Salze und zum kleineren

Teil gepaarte Schwefelsäuren der Phenolreihe entstehen. Die für die Wärmewerte gefundenen Zahlen beziehen sich auf aschefreien Zustand der Substanz und sind folgende:

Substanz.	Atomverhältnis.	Wärmewert pro Gramm cal.
Elastin	$C_{720}H_{1129}N_{190}SO_{202}$	5961,3
Pflanzenfibrin	$C_{720}H_{1100}N_{175}S_{5}O_{221}$	5941,6
Serumalbumin	$C_{720}H_{1227}N_{173}S_{6}O_{221}$	5917,8
Syntonin	$C_{720}H_{1198}N_{182}S_{5}O_{222}$	5907,8
Hämoglobin	$C_{720}H_{957}N_{186}S_{2}O_{219}$	5885,1
Milchcaseïn, Präp. I.	$C_{720}H_{1178}N_{178}S_{4}O_{224}$	5867,0
Milchcaseïn, Präp. II.	$C_{720}H_{1098}N_{179}S_{4}O_{225}$	5849,6
Eidotter	$C_{720}H_{1180}N_{176}S_{6}O_{231}$	5840,9
Legumin	$C_{720}H_{1165}N_{175}S_{2}O_{244}$	5793,1
Vitellin	$C_{720}H_{1357}N_{198}S_{6}O_{264}$	5745,1
Eieralbumin	$C_{720}H_{1224}N_{178}S_{8}O_{233}$	5735,2
Fleischfaser, Präp. V.	$C_{720}H_{1178}N_{194}S_{5}O_{242}$	5720,5
Krystallisiertes Eiweifs	$C_{720}H_{1184}N_{218}S_{5}O_{248}$	5672,0
Fleisch, Präp. III	— — — —	5662,6
Fleisch, Präp. I	$C_{720}H_{1214}N_{195}S_{5}O_{243}$	5640,9
Blutfibrin	$C_{720}H_{1169}N_{194}S_{6}O_{225}$	5637,1
HARNACK's Eiweifs	$C_{720}H_{1140}N_{177}S_{10}Cl_{11}O_{252}$	5553,0
Wollfaser	$C_{720}H_{1157}N_{208}S_{20}O_{248}$	5510,2
Conglutin	$C_{720}H_{1147}N_{213}S_{4}O_{257}$	5479,0
Hautfibroin	$C_{720}H_{995}N_{223}S_{2}O_{282}$	5355,1
Pepton	$C_{720}H_{1111}N_{201}S_{7}O_{277}$	5298,8
Chondrin	$C_{720}H_{1171}N_{198}S_{7}O_{302}$	5130,6
Osseïn	$C_{720}H_{1199}N_{210}S_{5}O_{309}$	5039,9
Fibroïn	$C_{720}H_{1091}N_{244}O_{294}$	4979,6
Chitin	$C_{720}H_{1225}N_{98}O_{728}$	4650,3

Die Zahl 720 für den Kohlenstoff wurde gewählt, um einen Vergleich mit der LIEBERKÜHN'schen Eiweifsformel (72 At. C in Mol.) zu haben, u. geschah die zehnfache Vergröfserung wegen des geringen Schwefelgehaltes mancher Substanzen. Der Wärmewert der untersuchten Körper schwankt zwischen nahezu 6000 bis fast 4000 cal. pro Gramm. Diese Schwankungen sind fast ausnahmslos durch die Zus. bedingt, indem dem höchsten Wärmewerte zugleich der höchste Gehalt an Kohlenstoff u. der geringste an Sauerstoff zukommt und ferner mit dem Sinken des Wärmewertes der Kohlenstoffgehalt ab-, der Sauerstoffgehalt zunimmt. Weit geringere Schwankungen ergeben sich. wenn man die eigentlichen Eiweifsstoffe von den Albuminoiden trennt. Der Wärmewert des Peptons ist geringer als der des Fibrins, aus welchem es durch Aufnahme der Elemente des W. entstanden ist. Die von Vff. und ferner von BERTHELOT u. ANDRÉ gefundenen Zahlen stimmen bei einzelnen Präparaten genügend überein, u. erklären sich die Abweichungen durch die Verschiedenartigkeit der Präparate, indem in den meisten Fällen einem höher gefundenen Wärmewert ein höherer Kohlenstoffgehalt des Präparates entspricht. Die Reindarstellung der Eiweifsstoffe ist so schwierig, dafs von verschiedenen Forschern dargest. Präparate wohl noch nie ganz übereinstimmende Analysenwerte lieferten. Als Mittelwert aus den Zahlen von Vffn. u. denen von BERTHELOT ergiebt sich der Wärmewert der Eiweifsstoffe zu 5711 cal. pro Gramm u. hieraus die Zus. $C_{720}H_{1161}N_{187}S_{5}O_{228}$, was mit Ausnahme des Schwefels mit der LIEBERKÜHN'schen Formel $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}$ sehr nahe übereinstimmt. — Der Wert 5711 cal. entspricht der vollkommenen Verbrennung des Eiweifses zu seinen letzten Endprodd., was im lebenden Organismus nie erreicht wird. Freier Stickstoff wird beim Stoffwechsel der Tiere nicht gebildet, sondern derselbe im Harnstoff

(Wärmewert der aus 1 g Eiweifs ausgeschiedenen Menge = 869,6 cal.) in gel. Form (Lösungswärme —61,318 cal. pro Gramm oder für die fragl. Menge = — 21,0 cal.) abgeschieden. Hierdurch wird der Wärmewert des Eiweifses = 5711—869,6—21,0 = 4820,4 cal. pro Gramm = einer Verwertung von 84,40% der Energie des Eiweifses. Dieser Wert wird nie erreicht, da aufser Harnstoff auch noch andere stickstoffhaltige Verbb., z. B. Hippursäure bei den Pflanzenfressern, im Harn vorkommen.

II. *Derivate der Eiweifsstoffe*: Übersicht:

Substanz.	Zusammensetzung.	Mol.-Gew.	Wärmewert. Cal.	Bildungswärme Cal.	Wärmewert nach BERTHELOT.
Glykokoll . . .	$C_2H_5NO_2$	75	234,6	125,9	234,9
Alanin	$C_3H_7NO_2$	89	387,7	135,8	389,0
Leucin	$C_6H_{13}NO_2$	131	855,8	156,7	857,1
Sarkosin	$C_3H_7NO_2$	89	401,2	122,3	—
Hippursäure . . .	$C_9H_9NO_3$	179	1014,5	142,0	1012,9
Asparaginsäure . .	$C_4H_7NO_4$	133	385,2	232,3	386,8
Harnstoff	CH_4N_2O	60	152,2	79,8	151,5
Asparagin . . .	$C_4H_8N_2O_3$	132	463,5	188,5	448,1
Kreatin kryst. . .	$C_4H_9N_3O_2.H_2O$	149	553,3	202,2	—
Kreatin wasserfrei	$C_4H_9N_3O_2$	131	560,0	126,5	—
Harnsäure . . .	$C_5H_4N_4O_3$	168	460,5	148,5	461,4
Guanin	$C_5H_5N_5O$	151	586,6	55,9	—
Caffeïn	$C_8H_{10}N_4O_2$	194	1014,9	82,1	—

Mit Ausnahme des Asparagins stimmen beide Zahlenreihen überein. Aus diesen Zahlenreihen ergiebt sich: 1. *Homologie:* Die Differenzen der Wärmewerte sind zwischen Glykokoll u. Alanin = 153,1 Cal., zwischen Alanin u. Leucin = 156,0 Cal. × 3. 2. *Isomerie:* Der Wärmewert einer an Stickstoff gebundenen Methylgruppe liegt bedeutend höher, als wenn die gleiche Gruppe an ein Kohlenstoffatom gebunden ist. 3. *Bildung der Amidosäuren aus den normalen Säuren:* Die Vertretung eines Wasserstoffatoms in einer CH_2-Gruppe durch NH_2 bedingt eine Erhöhung des Wärmewertes um 26,9 Cal. 4. *Bildung der Säureamide:* Bei Vertretung des Hydroxyls in der COOH-Gruppe durch NH_2 wird der Wärmewert um 78,6 Cal. erhöht. 5. *Bildung der Hippursäure:* Der Prozefs der Bildung der Hippursäure aus Glykokoll und Benzoësäure verläuft nach der Gleichung:

$$C_2H_5NO_2 + C_7H_6O_2 = C_9H_9NO_3 + H_2O \; . \; . \; . \; . \; . \; -8{,}2 \text{ Cal.}$$

endotherm, und findet daher hierbei ein sehr grofser Kraftverlust statt. Bei Abspaltung des Glykokolls u. Umbildung desselben zur Hippursäure reduziert sich der Wärmewert des Eiweifses auf: 5711—2775,5 = 2935,7 cal. = einer Verwertung des Energiegehaltes des Eiweifses von nur 51,4%. 6. Der Bildung des *Harnstoffes* aus Kohlensäure und Ammoniak entspricht die Gleichung:

$$CO_2 + 2NH_3 = CH_4N_2O + H_2O \; . \; . \; . \; . \; -30{,}4 \text{ Cal.},$$

so dafs dieselbe direkt nie stattfinden kann, während die Umkehrung der Gleichung zeigt, dafs bei dem geringsten Anstofs Harnstoff unter Assimilation von W. in Kohlensäure u. Ammoniak zerlegt werden mufs. 7. Der Wärmewert der fest gedachten Kohlensäure $CO(OH)_2$ ergiebt sich durch Ableitung aus dem Harnstoff zu 152,2—76,8.2 = — 5,0 Cal., wodurch die Unbeständigkeit der Verb. ausgedrückt ist. 7. Aus dem Wärmewert des Caffeïns (Trimethylxanthin), 1014,9 Cal., und des Theobromins (Dimethylxanthin), 848,3 Cal., berechnet sich, da in jenen die CH_3-Gruppen an Stickstoff gebunden sind, der Wärmewert des Xanthins $C_5H_4N_4O_2$ zu 515,1 Cal. Der Übergang vom Xanthin (515,1 Cal.) zur Harnsäure (460,5 Cal.) hat demnach den Wert = 54,6 Cal. (Jpr. [2.] **44.** 336—99. 26/9. [August.] Leipzig. Sep. vom Vf.)

WACHTER.

Anorganische Chemie.

Hugh Marshall, *Die Persulfate.* Gelegentlich seiner Unters. über die Oxydation der Kobaltosalze (vgl. S. 841) an der Anode hatte der Vf. Krystalle von der Zus. KSO_4 erhalten, also das erste bekannte Salz des von BERTHELOT dargestellten Perschwefelsäureanhydrids S_2O_7. Zur Reindarstellung dieses Salzes wurde in dem zu vorstehender Arbeit benutzten Apparat eine gesättigte Lsg. von Kaliumbisulfat durch einen Strom von 3—$3^1/_2$ Ampères elektrolysiert, wobei die Lsg. an der Anode abgekühlt wurde; in der Zelle an der Kathode befand sich verd. H_2SO_4. Nach zwei Tagen schied sich das *Kaliumpersulfat* als weifser krystallinischer Nd. aus, der durch gelochtes Platinblech filtriert und auf porösen Platten getrocknet wurde. Die Mutterlauge wurde mit frischer $KHSO_4$-Lsg. versetzt, von neuem elektrolysiert, die entstehenden Krystalle wieder abfiltriert u. s. f. Das erhaltene Salz kann umkrystallisiert werden, indem man es in heifses W. bis nahe zur Sättigung einträgt und nach der Filtration schnell abkühlt; dabei tritt nur geringe Zers. ein; dieselbe ist aber stärker, wenn man die Lsg. einige Zeit erhitzt. Man erhält bei schneller Abkühlung kleine Säulen, bei langsamer grofse, tafelförmige und prismatische Krystalle; dieselben scheinen triklin und vielfach verzwillingt zu sein.

Die Zus. des Salzes wurde durch Bestimmung des beim Glühen hinterbleibenden K_2SO_4 und des aktiven Sauerstoffs mittels $FeSO_4$-Lsg. und Titration mit Permanganat sowie durch Glühen in einer Kohlensäureatmosphäre und Auffangen des entwickelten Sauerstoffs über Kalilauge ermittelt. Die Formel ist KSO_4, und dieselbe wurde auch durch Bestimmung der Leitfähigkeit bestätigt; es ist $\mu_{64} = 125$, $\mu_{1024} = 140,7$ also Δ 15,7, während Δ von $KClO_4$ 15,0 ist. 100 Tle. W. von 0° l. 1,77 Tle. KSO_4. Die wss. Lsg. zers. sich in der Kälte nur langsam. Sie enthält kein Wasserstoffsuperoxyd, und selbst in Berührung mit Zink bleibt wochenlang etwas KSO_4 unzersetzt. Die Lsg. reagiert neutral, sie giebt mit Metallsalzen keine Ndd., und es scheint, dafs das Kaliumsalz das unlöslichste Salz der Überschwefelsäure ist. Mit Silbernitrat entsteht nach einiger Zeit Silberperoxyd nach der Gleichung:

$$AgSO_4 + H_2O = AgO + H_2SO_4.$$

Mit FEHLING'scher Lsg. entsteht ein rötlicher Nd. von Kupferperoxyd. Mangano- und Kobaltosalze geben beim Erhitzen mit Persulfat Ndd. von MnO_2 und Co_2O_3. Ferrosulfat wird schnell oxydiert, KJ wird bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam, bei erhöhter schneller zers. Organische Farbstoffe werden langsam gebleicht, Papier und Zeugstoff zerfallen in der Lsg., Ferrocyankalium wird schnell oxydiert, A. in der Kälte langsam, etwas schneller in der Wärme in Aldehyd verwandelt. Die Zers. des trocknen Salzes beginnt bei 100° und ist bei 250° noch nicht beendet. Der Geschmack des Salzes ist kühlend salzig mit eigentümlichem Nachgeschmack; das frisch dargestellte Salz ist geruchlos, einige Zeit in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt, hat es einen eigentümlichen, von dem des Ozons verschiedenen Geruch, welch letzterer bei Persulfaten auftritt, die etwas W. enthalten. Auf ähnliche Weise wie das Kaliumsalz wurde *Ammoniumpersulfat*, NH_4SO_4, bereitet; es lösen sich 58,0 bis 58,4 Tle. desselben in 100 Tln. W. von 0°; die Eigenschaften desselben sind denen des Kaliumpersulfats ähnlich.

Durch Zers. des Ammoniumpersulfats mittels Barythydrat wurde das *Bariumpersulfat* bereitet. Dasselbe hat die Formel $Ba(SO_4)_2 + 4H_2O$, und 100 Tle. W. von 0° l. 39,1 Tle. wasserfreien, resp. 52,2 Tle. des wasserhaltigen Salzes. Die Krystalle sind nicht zerfliefslich und zersetzen sich in wenigen Tagen unter Bildung von $BaSO_4$, am schnellsten in einer trocknen Atmosphäre. Die Lsgg. des reinen Salzes zers. sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erhitzen bleiben sie gewöhn-

lich bis zum K. klar und scheiden dann auf einmal viel Sulfat ab. Man mufs aber sehr lange kochen, um die letzten Spuren von Überschwefelsäure zu zerstören. In abs. A. l. sich das feste Salz und aus der Lsg. scheidet sich beim Stehen ein weifser Nd. aus, der aber nicht $BaSO_4$ ist, sondern sich in W. l. u. das Hydrat $Ba(SO_4)_2 + H_2O$ darstellt; letzteres ist in abs. A. unl. Das feste Bariumpersulfat wird schon durch geringe Erwärmung schnell zers.

Durch Zers. des Bariumpersulfats mit H_2SO_4 wurde eine Lsg. der freien Säure dargestellt und diese zur Darstellung anderer Salze benutzt. Das *Bleipersulfat* hat die Formel $Pb(SO_4)_2 + 2H_2O$ oder $+ 3H_2O$, ist ll. in W_1 zerfliefslich, und die Lsg. desselben giebt mit Alkalien einen Nd. von Bleihydrat, welches schnell zu PbO_2 oxydiert wird. *Zink-* und *Kupferpersulfat* wurden durch Doppelzers. des $Ba(SO_4)_2$ mit den Sulfaten dargestellt, aber nicht analysenrein erhalten. Die Darst. stellung von *Natrium-*, *Lithium-* und *Magnesiumpersulfat* wurde durch Elektrolyse der Lsgg. der sauren Sulfate versucht. Bei den ersten beiden Salze enthielten die Lsgg. viel aktiven Sauerstoff, gaben aber keine krystallisierten Salze, vermutlich wegen der grossen Löslichkeit derselben. Die Lsg. des Magnesiumsulfats war nur wenig oxydiert und es ist möglich, dafs das Magnesiumpersulfat bei der Elektrolyse auch in Lsg. nicht entsteht.

Durch des Vfs. Versuche ist der Beweis erbracht, dafs das von Berthelot dargestellte Überschwefelsäureanhydrid das Anhydrid einer Säure ist und nicht, wie Mendelejeff aus dem periodischen System folgern wollte, ein Superoxyd, welches keine Salze zu bilden im Stande ist. Der Vf. glaubt auch, dafs das Sulfurylholoxyd von M. Traube **91.** II. 147 kein neutraler Körper, sondern die Überschwefels. ist. Die dem entgegenstehenden Versuchsergebnisse von M. Traube über die Zus. des beim Behandeln von elektrolysierter H_2SO_4 mit Bariumphosphat erhaltenen Körpers glaubt der Vf. durch die Annahmen zu entkräften, dafs ein Tl. des über die Formel S_2O_7 vorhandenen aktiven Sauerstoffs als Wasserstoffsuperoxyd zugegen gewesen sei und dafs die Lsg. der Überschwefelsäure vielleicht beim Kochen nicht ganz zers. worden ist, so dafs etwas SO_3 der Bestimmung entging. Dies sei nicht unmöglich, da die Persulfatlsgg. nicht sehr leicht zersetzlich seien. Die übrigen Versuchsergebnisse von Traube sind mit der Annahme, dafs derselbe Überschwefelsäure, HSO_4, in Händen gehabt habe, in Einklang. (Vgl. Carnegie **91.** II. 789.) (JCh. **59.** 771—86. Edinburgh.) Bodländer.

Hugh Marshall, *Oxydation von Kobaltsalzen durch Elektrolyse.* Bei der elektrolytischen Abscheidung von Kupfer aus Lgg., die Kupfer-, Kalium- und Kobaltsulfat enthielten, zeigte sich, dafs die nach Entfernung des Kupfers zurückbleibende Lsg. nicht blafsrot, sondern graugrün war, mit Reduktionsmittel behandelt aber blassrote Färbung annahm. Es war also in der Lsg. das Kobalt in einer höheren Oxydationsstufe enthalten, doch gelang es nicht, Lsgg. darzustellen, in denen alles Kobalt als Oxyd enthalten war. Die Ggw. von Kupfer ist nicht nötig, wenn die Lsg. an der Kathode durch ein poröses Diaphragma von der Anode getrennt wird, so dafs das Oxydationsprod. nicht durch den nascierenden Wasserstoff reduziert werden kann. Bei Anwendung stärkerer Ströme von 3 grofsen Bunsenelementen gelang es, aus Lsgg., die Kobaltsulfat und Ammonium- oder Kaliumsulfat neben freier H_2SO_4 enthielten, oktaedrische Krystalle von *Kobaltammonium-*, resp. *Kobaltkaliumalaun* darzustellen. Indessen gelang die Gewinnung nicht immer bei Wiederholung der Versuche.

Lsgg., die nur Kobaltsulfat und keine Alkalisulfate enthielten, gaben bei der Elektrolyse nur dann Kobaltisalze, wenn die an der Anode befindliche Fl. durch einen Strom kalten W. so weit gekühlt wurde, dafs die durch den Durchgang des elektrischen Stromes hervorgerufene Temperaturerhöhung kompensiert wurde. Ein dafür geeigneter Apparat wird beschrieben. Es gelang dann blaue, seidenartig glän-

zende, dünne kleine Nadeln zu erhalten, die angenähert die der Formel $Co_2(SO_4)_3$, $18H_2O$ entsprechende Zus. besitzen. In trockner Atmosphäre zers. sich das *Kobaltisulfat* rasch unter Verlust von W. zu einem erst braunem, dann rötlichem Pulver; in feuchter Atmosphäre hält es sich länger unverändert. In W. l. sich die Krystalle schnell, aber die Lsg. zers. sich sofort und nimmt eine dunkle Purpurfärbung an, wird dann grau und zuletzt rosa, wobei sich viel Sauerstoff entwickelt. In verd. H_2SO_4 l. sich das Salz leicht und ohne sofortige Zers. zu einer grünlich-blauen Fl., die durch Reduktionsmittel sofort, ohne diese in 2—3 Tagen reduziert wird; Alkalien rufen in der unzers. Lsg. einen schwarzen Nd. hervor. Konz. Essigsäure und HNO_3 l. das Salz, konz. H_2SO_4 l. es mit tief rotbrauner Farbe, HCl unter Chlorentwickelung.

Dasselbe Salz krystallisiert auch aus, wenn man eine abgekühlte Lsg., die außer Kobaltsulfat auch saures Kaliumsulfat enthält, elektrolysiert. Daneben scheidet sich aber auch *Kaliumpersulfat* aus. (Vgl. das vorstehende Referat.) Aus dem Kobaltisulfat bezw. dessen Lsg. in H_2SO_4 können durch Zusatz von festem $(NH_4)_2SO_4$ oder K_2SO_4, Durchleiten des Stromes während deren Auflösung und Abkühlung der Lsg. in einer Kältemischung Krystalle von Kobaltialaunen dargestellt werden. Die des Kobaltiammonalauns haben tiefblaue Färbung und bilden Oktaeder, die, was durch die Untersuchung im polarisierten Lichte bestätigt wurde, regulär sind. Ihr chemisches Verhalten und das ihrer Lsgg. entspricht dem des einfachen Kobaltisulfats.

Auf ähnliche Weise, wie KEHRMANN das Kobaltikaliumoxalat dargestellt hat, aber unter Anwendung eines porösen Diaphragmas gelang es dem Vf., das entsprechende Ammoniumsalz zu bereiten. Dasselbe hat die der Formel $Co_2(NH_4)_6(C_2O_4)_6,6H_2O$ entspr. Zus. und bildet fast schwarze Säulen, die in dünnen Schichten Dichroismus — blau u. grün — zeigen. Sie l. sich sehr leicht in W. zu einer dunkelgrünen Fl., die ziemlich beständig ist und durch SO_2, H_2S oder $SnCl_2$ in der Kälte nicht reduziert wird. — Wird eine konz. Lsg. von Kobaltonitrat unter Anwendung eines porösen Diaphragmas elektrolysiert, so wird sie tief indigoblau, nimmt aber beim Aufhören des Stromes schnell ihre frühere Färbung wieder an; es ist noch nicht gelungen, eine feste Verb. aus der indigoblauen Lsg. zu erhalten. (Vgl. KEHRMANN und PICKERSGILL **91**. II. 525.) (JCh. **59**. 760—71. Edinburgh. August.)

BODLÄNDER.

U. Antony und **A. Lucchesi**, *Goldsulfid*. Vf. haben vor einiger Zeit (**90**. II. 941) einen Weg zur Darst. des reinen Sulfids Au_2S_3 angegeben und geben nunmehr die Eigenschaften dieser Verb. Das D. derselben ist 8,754, bezogen auf W. von 0°, bei 197—200° zers. sich die Verb. in Gold und Schwefel. Salpetersäure von mäßiger Konzentration und rauchende HCl sind selbst in der Wärme ohne Einw., konz. Salpetersäure oxydiert den Schwefel und läßt das Gold zurück. Auch Alkalien bilden allmählich Sulfid und Hyposulfit und scheiden Gold ab. Cyankalium l. das Sulfid leicht auf und verwandelt es nach der Gleichung $Au_2S_3 + 6KCN = 2AuKC_2N_2 + K_2S + 2KCNS$. Schwefelammonium entzieht dem Sulfid Schwefel und läßt Gold zurück, ähnlich wirken Alkalisulfide, doch geht mehr oder weniger Gold mit in Lsg. Die dabei entstehenden Goldsulfosalze sind indes so unbeständig, daß sie sich nicht in festem Zustande isolieren ließen. (Gz. **21**. II. 209—12. 1/8. Pisa. Chem. Lab. d. Univ.)

SACHSSE.

Henri Moissan, *Einwirkung von Fluor auf Platin*. (Au. [6.] **24**. 282—88. Oktober — C. **90**. I. 86.)

SACHSSE.

A. Classen, *Entgegnung*. Auf die Ausführungen von R. SCHNEIDER (**91**. II. 374): „*Über das Wismut des Handels etc.*“, bemerkt Vf. Folgendes: 1. Daß das Wismut des Handels sehr verschieden ist und ganze Prozente Beimengungen enthalten kann, ist durch die chemische Analyse, den F. und das wesentlich verschiedene elektrische Verhalten desselben erwiesen. Letzteres wurde von VAN AUBEL z. B. in

seinen Unters. über den Einfluſs der Temperatur auf den elektrischen Widerstand von Wismutstäbchen festgestellt. Das von Fabriken, wie SCHERING, TROMMSDORFF u. a., als chemisch rein bezogene Wismut ergab einmal aus 500 g Metall 10 g Chlorblei. Wismut purissimum derselben Fabrik enthielt auſser Blei 1,56% Kupfer und 0,45% Eisen. Reines Wismut (vom Vf. durch Elektrolyse erhalten) schm. bei 264°, während die FF. des Handelswismuts von der Sorte *absolut rein* (TROMMSDORF) (F. 265—266°) bis zur Sorte *purissimum* (SCHERING) (F. 269—270°), resp. (TROMMSDORF) (F. 271,8°) hiervon abweichen. Das von R. SCHNEIDER zur Atomgewichtsbestimmung benutzte *käufliche* Wismut wurde nicht weiter untersucht und auf einem Weg gereinigt, auf welchem nicht einmal die Hauptmenge der anderen Metalle entfernt werden konnte. 2. Die gegen die MARIGNAC'sche Methode gerichteten Bedenken sind berechtigt, wie sich aus den vom Vf. und BAILEY ausgeführten Verss. ergiebt. Eine Anzahl von Analysen unter gleichen Verhältnissen ausgeführt, können gleiche Resultate liefern und doch falsch sein. Bei Reinigung des als Ausgangsmaterial benutzten basischen Wismutnitrats nahm MARIGNAC an, daſs die in dem Präparate enthaltenen fremden Metalle beim Fällen mit W. in Lsg. bleiben, was aber nicht zutreffend ist. (Jpr. [2.] **44.** 411—14. 26/9. [1/8.] Aachen.) WACHTER.

Organische Chemie.

Georg Wagner, *Zur Oxydation tertiärer Alkohole.* Da die tertiären Alkohole bis jetzt nur ausschlieſslich mit Chromsäuregemisch oxydiert wurden, so kennen wir wahrscheinlich gar nicht die Oxydation derselben, sondern nur diejenige der aus denselben durch Dehydratation entstandenen und in dem Oxydationsgemisch stets anwesenden Olefine. Es wurden hierbei nur solche Prodd. erhalten, welche aus den den tertiären Alkoholen entsprechenden Alkoholen entstehen können. Als Oxydationsmittel, welches nicht im stande ist, die tertiären Alkohole zu dehydratisieren, erschien Vf. am besten eine neutrale Permanganatlsg., und wurden bei den Verss. folgende Resultate erhalten: 1. Trimethylcarbinol wird selbst von einer alkal. 4%ig. Permanganatlsg. sogar in der Wärme kaum angegriffen. 2. Bei dem tertiären Amylalkohol wird die Oxydation mit neutraler Permanganatlsg. (4% ig.) erst nach Monaten erschöpft. 3. Dimethylisopropylcarbinol (K. 117—118°), welches die leicht oxydable CH-Gruppe enthält, lieferte bei der fraglichen Oxydation das Pinakon, $(CH_3)_2$:C(OH). C(OH):$(CH_3)_2$ (F. 46°, vierseitige Tafeln aus h. W.). Hierdurch ist der erste Fall einer direkten Überführung eines gesättigten einsäurigen A. in den entsprechenden zweisäurigen erwiesen. Die Oxydation tertiärer A. besteht wohl allgemein in der Hydroxylierung des einen von den mit der Gruppe C(OH) direkt verbundenen Kohlenstoffatomen, wobei die Oxydation solcher tertiärer A., in denen diese Kohlenstoffatome in verschiedenem Grade hydrogenisiert und mit den verschiedenen Radikalen verbunden sind, nach voraussichtlich denselben oder ähnlichen Regeln, wie bei den Ketonen, reguliert wird. (Jpr. [2.] **44.** 308—12. 26/9. [6/6.] Warschau. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

P. Ott, *Über die Propylidenessigsäure.* Die nach der Methode von KOMNENOS durch Erwärmen (100°) gleicher Gewichtsteile Malonsäure und Propylaldehyd und einem halben Gewichtsteil Eg. dargestellte *Propylidenessigsäure*, $C_5H_8O_2$ (K. 193,5°, farblose Fl. mit crotonähnlichem Geruch, wl. in k. W., l. in Ä.), wurde folgendermaſsen aus dem Reaktionsprod. rein erhalten. Die beigemengte Essigsäure wurde abdestilliert, dann das über 120° Siedende fraktioniert. Nach Neutralisation der Fraktion 180—200° mit Bariumcarbonat in der Wärme wurde zur Trockene verdampft, der gelbe Rückstand mit absolutem A. ausgekocht u. der neue weiſse Rückstand in W. gelöst. Aus der Lsg. wird durch Eindampfen, bezw. Zusatz von absol.

A. das *propylidenessigsaure Barium*, $(C_5H_7O_2)_2Ba$ (perlmutterglänzende, weiſse Blätter, fast unl. in absol. A., sll. in W.; in h. W. schwerer l. als in k.), und aus diesem mittels HCl und Ausäthern die Säure selbst gewonnen. — Die isomeren Säuren zeigen die KK.: Allylessigsäure (K. 187°), Äthylidenpropionsäure (K. 194°). — *Propylidenessigsaures Calcium*, $(C_5H_7O_2)_2Ca + H_2O$ (zu Büscheln vereinigte Nadeln, ll. in k. W.; zll. in h. absol. A., weniger l. in h. W. als in k. W.), erhalten durch Neutralisieren der reinen Säure mit Calciumcarbonat. — Aus den letzten Mutterlaugen des unreinen propylidenessigsauren Bariums krystallisierte beim Eindampfen äthylidenpropionsaures Barium, was auſser an der Krystallgestalt daran erkannt wurde, daſs die in Freiheit gesetzte Säure mit Schwefelsäure Valerolacton gab. Ob die Äthylidenpropionsäure gleich mit der Propylidenessigsäure entsteht, oder ob sich bei der Dest. die eine in die andere umlagert, bleibt noch dahingestellt. — Zum Vergleiche der drei isomeren Säuren stellte Vf. die Dibromide dar und fand folgendes: 1. Allylessigsäuredibromid, $C_5H_8Br_2O_2$ (F. 58°, glänzende Blätter). 2. Äthylidenpropionsäuredibromid, $C_5H_8Br_2O_2$ (F. 64—65°, breite Nadeln aus CS_2, Prismen aus Lg., ll. in CS_2, l. in Lg.) 3. Propylidenessigsäuredibromid, $C_5H_8Br_2O_2$ (F. 64—65°, auch sonst wie bei 2). Beide letzteren Dibromide stimmen in allen ihren Eigenschaften genau überein und sind auch krystallographisch identisch, so daſs hier aus zwei ganz verschiedenen Säuren *ein und dasselbe* Dibromid gebildet wird. (B. **24**. 2600—4. 21/9. [5/8.] Straſsburg i. E.) WACHTER.

Arthur Michael, *Bemerkung zu der Abhandlung von Ad. Claus: „Über die Umsetzung von Dibrombernsteinsäureester mit Zink.* Vf. weist die von CLAUS in seiner Kritik (**91**. II. 374) gemachte Behauptung, daſs Vf. und SCHULTHESS (**91**. II. 114) die Resultate von ihm u. TENNER über die Einw. von Zink auf Dibrombernsteinsäureäther u. Bromäthyl im allgemeinen wie im einzelnen bestätigen müssen, zurück. Nach CLAUS und TENNER entsteht bei dieser Rk. schon in der Kälte unter starker Erhitzung ein Gemisch von wesentlich zwei Zinkverbb. folgender Konstitution:

$$\begin{array}{l} CO_2C_2H_5 \\ | \\ C{<}^{H}_{ZnBr} \\ | \\ C{<}^{H}_{Br} \\ | \\ CO_2C_2H_5 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CO_2C_2H_5 \\ | \\ C{<}^{H}_{ZnBr} \\ | \\ C{<}^{H}_{ZnBr} \\ | \\ CO_2C_2H_5 \end{array}$$

Die Bedingungen der Rk. und die Eigenschaften des dabei erhaltenen Prod. machen nach Vf. die Anwesenheit von zinkhaltigen Derivaten von dieser Konstitution unmöglich. Daſs bei solchen Halogenentziehungen aus Dibromsäureäthern derartige Verbb. nicht entstehen, geht aus der Einw. von Zink auf $\alpha\beta$-Dibrompropionsäureäther hervor, wobei sich wie bei Dibrombernsteinsäureäther ein dickes, zinkhaltiges Öl bildet. Überläſst man dieses Öl im Vakuum einige Zeit sich selbst, so verflüchtigt sich der Akrylsäureäther allmählich, und Zinkbromid scheidet sich in kleinen Oktaedern aus. Die von CLAUS und TENNER von verschiedenen Darst. herrührenden untersuchten Prodd. schwankten im Bromgehalt zwischen 16% und 36%, im Zinkgehalt zwischen 12% und 17%; die vom Vf. und SCHULTHESS erhaltenen Zahlen stimmten dagegen gut mit den nach der Theorie von einer Mischung gleicher Moleküle Zinkbromid u. Fumarsäureäther überein. — Die Entstehung des Fumarsäureäthers hat CLAUS nicht genügend berücksichtigt. Wenn die CLAUS'schen Körper dem Jodzinkäthyl analog gebildet wären, so müſsten dieselben mit W. Brombernstein-, bezw. Bernsteinsäureäther und nicht Fumarsäureäther liefern. Da Zink auf Dibrombernsteinsäureäther nach Vf. nur in Ggw. von W. in der Kälte einwirkt, so kann sich ein Analogon des Jodzinkäthyls auf diese Weise nicht bilden. — Die Dizinkverb. erwähnt CLAUS in seiner Kritik nicht. — Ein gebromtes Derivat der Bernsteinsäure, welches durch bloſses Schütteln mit wenig k. W. HBr abgiebt, um in ein Fumarsäurederivat überzugehen, ist bis jetzt noch unbekannt. — Bezüglich der Art und Weise, wie Zink das Brom dem Dibrombernsteinsäureäther entzieht, haben Vf. keine Vorstellung ge-

geben und nur bemerkt, dafs hierbei Zink unter Bildung von Zinkbromid u. Fumarsäureäther einwirkt. (Jpr. [2.] **44.** 399—403. 26/9. [Aug.].) WACHTER.

John Shields, *Darstellung und Eigenschaften der Äthylfumarsäure und der Äthylmaleinsäure.* LAUBENHEIMER (**77.** 773) hat sich vergeblich bemüht, durch Behandlung des neutralen Fumarsäureäthers mit der Hälfte der zur völligen Verseifung nötigen Menge Kalilauge den sauren Fumarsäureäthyläther darzustellen, und dabei immer nur neben unverändertem neutralem Äther fumarsaures Kali erhalten. Wahrscheinlich war das sll. Kaliumsalz der Äthylfumarsäure übersehen worden. Um von diesem grössere Mengen zu gewinnen, wurde die partielle Verseifung in alkoh. Lsg. mit alkoh. Kali vorgenommen und dabei waren von 50 g Fumarsäurediäthyläther 23 g unverändert geblieben, 19,8 g waren in fumarsaures Kali und 6,5 g in das Kalisalz des sauren Äthyläthers verwandelt worden. Die *Äthylfumarsäure* ist wl. in k., ll. in h. W., in A. und Ä., bildet quadratische Tafeln und hat F. 70°. Die Alkalisalze sind sll. in k. W., ll. in A., unl. in Ä. Die freie Säure nimmt, in Chlf. gelöst in der Kälte kein Brom auf; bei Erhitzung mit W. und Brom im zugeschmolzenen Rohr auf 100° wird Brom aufgenommen, und es entsteht *saurer Dibrombernsteinsäureäther*, F. 68°, ll. in A., Ä. und h. PAe. Durch Einleiten von HCl in dessen alkoh. Lsg. wird der neutrale *Dibrombernsteinsäurediäthyläther*, F. 66°, gebildet.

Der *saure Maleïnsäureäthyläther* wird am besten aus Maleïnsäureanhydrid und A. dargestellt; er wurde aus seiner ä. Lsg. als farblose Fl. erhalten, die nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte und ist sll. in W.; auch dessen in glänzenden Tafeln krystallisierendes Kalisalz ist in W. sll. Die Dissociationskonstante des sauren Fumarsäureäther ist 0,0475, die des sauren Maleïnsäureäthers 0,110. Bei Behandlung des sauren Maleïnsäureäthers mit Brom tritt sofort Erwärmung ein und es bildet sich der bei 68° schm. saure Dibrombernsteinsäureäther. Wenn man aber die Erhitzung vermeidet, entsteht der saure Dibrombernsteinsäureäther nur in geringer Menge und als Hauptprod. eine sirupöse unbeständige Fl., welche vielleicht saurer Isodibrombernsteinsäureäther ist, vielleicht aber auch die dritte von CLAUS beobachtete, bei 275° schm. Isomere. (JCh. **59.** 736—43. Edinburgh.) BODLÄNDER.

A. Michael u. **G. Tissot**, *Zur Kenntnis der Homologen der Äpfelsäure.* In der (**91.** II. 527) referierten Abhdl. BISCHOFF's wird angegeben, dafs FITTIG durch Einw. von Brenztraubensäure auf Brenzweinsäure das Äthylmaleïnsäureanhydrid synthetisch erhalten hat (s. vor. Ref.). Vff. hatten dies bereits vor Monaten erreicht. — *Methyloxybernsteinsäure* entsteht in guter Ausbeute aus Acetessigester u. nascierender Blausäure, sie ist identisch mit *Citramalsäure;* diese entsteht anscheinend nicht durch Reduktion von Hydrochloroxycitraconsäure, das Reduktionsprod. ist wahrscheinlich die wirkliche α-Hydroxybrenzweinsäure. — Mit nascierender Blausäure wurde aus Äthyl- und Methylacetessigester die *s-Äthylmethyläpfelsäure*, bezw. die *Dimethyläpfelsäure* erhalten. — *β-γ-Dicarboxyl-γ-valerolakton* (A. **234.** 35) konnten Vff. direkt aus dem Verseifungsprod. des Acetbernsteinsäureestercyanhydrins gewinnen. (B. **24.** 2544 bis 2544. 21/9. [25/7.].) WAGNER.

S. Ruhemann u. **S. F. Dufton**, *Beiträge zur Kenntnis der Schleimsäure* V. *Muconsäure.* Forts. von **91.** I. 52. Da die früher versuchte Darst. einer Tetrachloradipinsäure, aus welcher eine wahrscheinlich von Schleimsäure verschiedene Tetrahydroxyadipinsäure gewonnen werden sollte, nicht gelungen war, stellten die Vff. für den nämlichen Zweck die schon von RUPE beschriebene *Tetrabromadipinsäure* dar. Dieselbe wird durch W., in dem sie fast unl. ist, bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert, beim Erhitzen damit auf 120° geht sie in das *Lakton einer Dihydroxydibromadipinsäure*, $C_6H_6Br_2O_6$, F. 223° unter Zers., über. Beim Kochen mit Barytwasser entsteht Oxalsäure u. eine noch nicht isolierte unbeständige Säure. Durch Behandlung mit alkoh. Kali konnte kein krystallisiertes Prod. erhalten werden.

Um zu prüfen, ob der Ersatz des Broms durch Hydroxyl leichter bei dem Ä. der Tetrabromadipinsäure von statten ginge, wurde dessen Darst. versucht. Die direkte Bromierung von Muconsäureäthyläther in Chloroformlsg. führte zunächst zu dem *Dibromhydromuconsäureäthyläther*, $CO_2(C_2H_5).CHBr.CHBr.CH:CH.CO_2(C_2H_5)$, F. 84—85°, welcher bei Behandlung mit alkoh. Kali in das Kalisalz der *Bromhydroxyhydromuconsäure* verwandelt wurde, die aus der wss. Lsg. durch Säuren als das Lakton, $CO_2H.CHBr.CHBr.CH<\begin{matrix}CH:CH\\ COO\end{matrix}$, F. 254°, ausgeschieden wurde. Das Silbersalz der Säure hat die Formel $CO_2Ag.CHBr.CH(OH).CH:CH.CO_2Ag$. Während der Muconsäureäther zwei Atome Brom sehr schnell aufnimmt, erfolgt die vollständige Bromierung nur sehr langsam. Der dabei entstehende *Tetrabromadipinsäureäthyläther*, $CO_2.C_2H_5.(CHBr)_4.CO_2.C_2H_5$, F. 70—71°, soll noch näher untersucht werden.

VI. *Über die Konstitution der Schleimsäure.* Nach der VANT' HOFF-LE BEL'schen Hypothese mufs es zwei inaktive Tetrahydroxyadipinsäuren geben, die nicht in aktive Komponenten zerlegbar sind. Die Schleimsäure, die eine der möglichen Säuren, gab in der That mit Chinin, Cinchonin u. Strychnin nur je ein Salz, aus welchem immer nur Schleimsäure regeneriert wurde. Die von MALAGUTI beschriebene, beim Kochen wssr. Schleimsäurelsg. erhaltene sogen. *p-Schleimsäure* ist keine Isomere der Schleimsäure, sondern deren Lakton, wie auch E. FISCHER nachwies. Dasselbe giebt bei Erhitzung mit A. den Monoäthyläther der Schleimsäure, der in alkoh. Lsg. durch Einleiten von HCl in den Diäthyläther der Schleimsäure überging. Inzwischen ist von E. FISCHER **91**. II. 295 die der Schleimsäure isomere zweite Tetrahydroxyadipinsäure durch Erhitzen von Schleimsäure mit Pyridin gewonnen worden. (JCh. **59**. 750—55. Cambridge.) BODLÄNDER.

S. Ruhemann u. **R. S. Morrell**, *Einwirkung von Ammoniak auf die Äther organischer Säuren.* Die Vff. glaubten, in ähnlicher Weise, wie sie aus NH_3 und Aconitsäureäthyläther ein Pyridinderivat, das Amid der Citrazinsäure, erhalten hatten, ähnliche Körper aus Äthern von Säuren, die der Aconitsäure analog sind, darstellen zu können. Die *Glutakonsäure* ist der Aconitsäure nahe verwandt, da diese als eine Carboxylglutakonsäure aufzufassen ist. Der *Glutakonsäureäthyläther*: $CH<\begin{matrix}HC.CO_2.C_2H_5\\ CH_2.CO_2.C_2H_5\end{matrix}$ (K. 236—238°) giebt nach längerem Stehen mit wss. NH_3 eine grüne Lsg., in der das erwartete Dihydroxypyridin enthalten zu sein scheint; dasselbe oxydiert sich aber sehr leicht durch den Sauerstoff der Luft u. konnte bisher nicht isoliert werden.

Durch die Einw. von NH_3 auf den *Dicarboxyglutakonsäureäthyläther* entsteht nur wenig von dem nach der Gleichung:

$$CH<\begin{matrix}C(CO_2.C_2H_5)_2\\ CH(CO_2.C_2H_5)_2\end{matrix} + 3NH_3 = \begin{matrix}CONH_2.C—C—C.CONH_2\\ \| \qquad | \qquad \|\\ OH.C—N—C.OH\end{matrix}$$

erwarteten *Diamid der Dihydroxydinicotinsäure;* dasselbe krystallisiert in farblosen Nadeln, die sich bei 300°, ohne zu schm., zersetzen; besitzt stark saure Eigenschaften u. wird aus der Lsg. in NH_3 oder Alkalien durch HCl gefällt. Hauptsächlich verläuft die Einw. von NH_3 auf den Ä. nach der Gleichung:

$$CH<\begin{matrix}C(CO_2.C_2H_5)_2\\ CH(CO_2.C_2H_5)_2\end{matrix} + 3NH_3 = CH_2<\begin{matrix}CO.NH_2\\ CO.NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}CH.NH_2\\ \|\\ C(CO_2.C_2H_5)_2\end{matrix} + 2C_2H_5OH$$

unter Bildung von *Malonamid* u. *Amidoäthylendicarbonsäureäthyläther.* Die Trennung der drei Verbb. beruht darauf, dafs Malonamid ll. in W., unl. in abs. A., dafs der Ä. der Amidosäure ll. in A. u. dafs das Pyridinderivat in NH_3 l. ist u. durch HCl gefällt wird. Der Amidoäthylendicarbonsäureäthyläther bildet farblose, bei 66° schm.

Säulen u. ist in A. u. A. ll. Derselbe wird durch Kochen mit Alkalien unter Abspaltung von NH_3 zersetzt; beim Kochen mit Barytwasser entsteht das *Bariumsalz der Hydroxyäthylendicarbonsäure*, $CH(OH):C<\substack{CO_2\\CO_2}>Ba$, welches in W. wl. ist.

Aus NH_3 u. *Benzyldicarboxyglutakonsäureäther*, $(CO_2.C_2H_5)_2C:CH.C(CO_2.C_2H_5)_2.CH_2.C_6H_5$, entsteht *Benzylmalonamid*, $C_6H_5.CH_2.CH(CONH_2)_2$, F. 225°, u. Amidoätylendicarbonsäureäthyläther, F. 66°. (JCh. **59**. 743—49. Cambridge.) BODLÄNDER.

Alfred H. Allen, *Über die Reaktion von Glyceriden mit alkoholischen Alkalien.* Das Butterfett enthält nicht einfache Glyceride, sondern solche, bei denen mehrere verschiedene Fettsäureradikale an ein Glycerylradikal gebunden sind. Durch fraktionierte Lsg. gelingt es nicht, Butyrin von den wenigen l. Glyceriden zu trennen. Der Anschauung, daſs die Butter aus Glyceriden besteht, ist WANKLYN entgegengetreten, mit der Hypothese, daſs die Butter u. viele andere natürliche Fette neben Glyceriden Isoglyceride enthalten, Verbb. des hypothetischen Isoglycerins, $CH_3.CH_2.C(OH)_3$, oder seiner Homologen mit den Fettsäuren. Bei der Verseifung geht das Isoglycerin in die Propionsäure über:

$$CH_3.CH_2.C(OH)_3 = CH_3.CH_2.CO_2H + H_2O.$$

Für die Existenz des Isoglycerins hat WANKLYN gar keinen Beweis erbracht; als Nachweis der Existenz des nächst höheren Homologen betrachtet er den Umstand, daſs Butter bei Verseifung mit einer *ungenügenden* Menge alkoh. Kalis beträchtliche Mengen Buttersäureäthyläther liefert, indem die Rkk. stattfinden:

$$C_3H_7.C(OH)_3 = C_3H_7.CO_2H + H_2O$$
$$C_3H_7.CO_2H + C_2H_5.OH = C_3H_7.CO_2.C_2H_5 + H_2O.$$

Ferner führt WANKLYN für seine Hypothese den Umstand an, daſs bei der Verseifung von Butter u. anderen Fetten nicht die nach der üblichen Annahme theoretische, sondern eine geringere Menge Glycerin frei wird.

Die Bildung von Fettsäureäthern bei der Verseifung mit ungenügenden Mengen alkoh. Kalis ist kein der Butter eigentümlicher Vorgang, sondern ein auch bei synthetischen unzweifelhaften Triglyceriden beobachteter. So hat HEHNER Buttersäureäthyläther aus synthetischem Butyrin, BOUIS Stearinsäureäthyläther aus Tristearin, DUFFY Stearinsäure- u. Palmitinsäureamyläther durch Verseifung der entsprechenden Triglyceride mit ungenügenden Mengen einer Lsg. von Natrium in Amylalkohol erhalten. Der Vf. hat ähnliche Versuche mit *Acetin* angestellt. Es wurden wechselnde Mengen Acetin mit alkoh. Kali destilliert; das den Essigäther enthaltende Destillat wurde mit gemessenen Mengen alkoh. Kalilauge verseift u. der Überschuſs an Kali durch HCl zurückgemessen. Acetin verflüchtigt sich mit Alkoholdampf nicht; dies wurde durch einen besonderen Vers. gezeigt, u. dadurch dem Einwande vorgebeugt, daſs das Destillat keinen Essigäther, sondern Acetin enthielt; auch zeigte der Geruch des Destillates deutlich die Ggw. von Essigäther an. Durch Anwendung von einem Fünfzigstel der zur vollständigen Verseifung nötigen Menge Ätznatrons in alkoh. Lsg. gelang es, 39,02% des vorhandenen Acetins in Essigäther umzuwandeln, durch successiven Zusatz von noch $^2/_{50}$, im ganzen 84,40%. Bei Anwendung von mehr Alkali wurde die Ausbeute an Essigäther etwas kleiner. Durch 12,7% des nötigen Natrons wurden 85,2% des Acetins in Essigäther, 12,7% in Natriumacetat umgewandelt, u. 2,1% blieben unverändert; durch 39,8% wurden aus 52,4% Acetin Essigäther, aus 39,8% Natriumacetat gebildet, u. 7,8% blieben unverändert. Die Destillate waren immer neutral, die Destillationsrückstände schwach, aber deutlich sauer. Der Vf. nimmt an, daſs zuerst infolge der Ggw. von Alkali Hydrolyse des Acetins stattfindet, daſs sich die entstandene Essigsäure zum Teil mit dem Alkali, zum gröſseren Teile mit dem A. verbindet, u. daſs ein kleiner Rest frei bleibt. Natriumacetat giebt bei De-

stillation mit A. keinen Essigäther, Natriumacetat mit Acetin u. A. nur sehr geringe Mengen. Der Vf. stellt eine weitere Untersuchung des Gegenstandes in Aussicht.

Daſs die Butter oder andere Fette nicht die theoretische Menge Glycerin liefere, hat WANKLYN durch keinen Versuch bewiesen. Der Angabe, daſs die Fabrikanten bei der Verseifung von Fetten nur 5% Glycerin erhielten, steht die Versicherung groſser Firmen gegenüber, daſs sie 7,5—8% gewinnen, abgesehen von dem Verluste bei dem Eindampfen. HEHNER hat durch eine auch von WANKLYN als einwurfsfrei anerkannte Methode, nämlich Oxydation des im Filtrate der unl. Fettsäuren nach der Verseifung enthaltenen Glycerins mit gemessenen Mengen Chromsäuremischung 12,4% Glycerin in der Butter nachgewiesen.

Gegen die von WANKLYN selbst angegebene, von BENEDIKT u. ZSIGMONDY modifizierte Methode der Glycerinbestimmung durch Oxydation mit alkal. Permanganatlsg. ist von WANKLYN u. von JOHNSTONE der Einwand erhoben worden, daſs dabei neben dem Glycerin auch die gleichzeitig vorhandene Buttersäure zu Oxalsäure oxydiert werde. Der Vf. liefert aber durch eine Reihe von Versuchen den Nachweis, daſs Buttersäure bei der Behandlung mit alkal. Permanganatlsg. nach der Methode von BENEDIKT u. ZSIGMONDY keine Oxalsäure bildet, u. daſs die Menge der bei der Oxydation der l. Prodd. der Verseifung von Butter durch alk. Permanganat entstehenden Oxalsäure nicht gröſser ist, wenn die Oxydation in Ggw. der Buttersäure erfolgt, als wenn dieselbe durch Destillation entfernt ist. Die entstandene Oxalsäure entspricht einem Glyceringehalte von 11—12% des angewandten Butterfettes, u. dieselbe Menge Glycerin wurde direkt isoliert u. gewogen. Die Isoglyceridtheorie ist demnach für Butter wenigstens völlig widerlegt. (British Ass. Cardiff Meet. Sect. B. 1891; ChN. **64.** 179—82.) BODLÄNDER.

G. Wagner, *Zur Oxydation gemischter Monocarbonylketone der aliphatischen Reihe.* Bezüglich des Verhaltens gemischter Ketone bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch ergaben die POPOFF'schen Unterss., daſs in allen den Fällen, wo die Alkoholradikale im Keton verschieden sind, die Gruppe CO beim Oxydieren stets mit dem einfacheren von ihnen verbunden bleibt. Diese als unzureichend erkannte sogen. „POPOFF'sche Regel" wurde von POPOFF durch vier neue Regeln ersetzt, nach welchen der gröſste Einfluſs auf den Verlauf der Oxydation gemischter Ketone durch den Hydrogenisationsgrad der mit dem Carbonyl verbundener Kohlenstoffatome, ein untergeordneter durch die Gröſse der Radikale und der geringste durch ihre Struktur ausgeübt werden. Die vom Vf. mit gröſseren Substanzmengen ausgeführten Oxydationen gemischter Ketone führten zu anderen Resultaten, und ergiebt sich hieraus folgendes: 1. Bei der Oxydation werden in den Ketonen der aliphatischen Reihe voraussichtlich die mit dem einen von den dem Carbonyl benachbarten, Kohlenstoffatom verbundenen Wasserstoffatome hydroxyliert. Die Moleküle der entstandenen Hydroxylverbb. können dann infolge der von Oxydation begleiteten Hydratation an der Bindungsstelle der beiden oxydierten Kohlenstoffatome eine Spaltung erleiden, wodurch zwei Moleküle aliphatischer Säuren, oder ein Molekül der letzteren neben einem Mol. Keton entstehen. 2. Ist von den mit dem Carbonyl direkt verbundenen Kohlenstoffatomen nur das eine hydrogenisiert, so verläuft die Oxydation des Ketons durch Chromsäuregemisch bei ca. 100° gewöhnlich in zwei Richtungen, indem in einigen Molekülen derselben das eine, in anderen das andere von diesen Kohlenstoffatomen oxydiert, so daſs eine Haupt- und eine Nebenreaktion stattfinden. Dabei kommen folgende Fälle in Betracht: 3. Sind die dem Carbonyl benachbarten Kohlenstoffatome ungleich hydrogenisiert, so wird bei der Hauptreaktion das wasserstoffärmere von ihnen oxydiert, resp. abgespalten, bei der Nebenreaktion hingegen das wasserstoffreichere. 4. Sind diese Kohlenstoffatome gleich hydrogenisiert, das eine aber mit sekundären (oder tertiären?) und das andere mit primären Alkylen ver-

bunden, so wird hauptsächlich dieses andere oxydiert, resp. abgespalten. 5. Sind die dem Carbonyl benachbarten Kohlenstoffatome gleich hydrogenisiert und mit Radikalen gleicher Ordnung, aber verschiedener Gröfse verbunden, so wird vorzugsweise das mit dem kohlenstoffärmeren verbundene oxydiert, resp. abgespalten. — Weiter angestellte Verss. zur Beantwortung der Frage, ob der Verlauf der Oxydation von der Temperatur und der Natur des Oxydationsmittels abhängig sei, ergaben, dafs die letztere auf die Oxydation des Methylbutylketons, wenn man von stickstoffhaltigen Prodd. bei der Oxydation mit Salpetersäure absieht, keinen besonderen Einflufs auszuüben scheint, wohl aber ist dieses hinsichtlich der Temperatur der Fall, was sich, wie folgt, ausdrücken läfst: 1. Der Oxydationsverlauf des Methylbutylketons ist von der Temperatur abhängig. 2. Bei niedrig gelegenen Temperaturen verläuft die Oxydation nur in einer Richtung, und es wird nur das weniger hydrogenisierte von den dem Carbonyl benachbarten Kohlenstoffatomen oxydiert, resp. abgespalten. 3. Bei höheren Temperaturen gesellt sich zu dieser Reaktionsrichtung auch die andere, bei welcher umgekehrt das wasserstoffreichere von diesen Atomen der Oxydation unterliegt. 4. Deshalb ist es wahrscheinlich, dafs bei einer sehr hohen Temperatur, wenn nur das Keton dieselbe vertragen könnte, die Rk. wieder blofs in einer Richtung, aber der ersten entgegengesetzten, verlaufen würde. — Nach KABLUKOFF nimmt die Bildungswärme einsäuriger Alkohole von den primären zu den tertiären zu. Nach KONOWALOFF (B. **17.** 1308) wird die Bildung der Ester tertiärer Alkohole aus den Olefinen von gröfserer Wärmeentwicklung begleitet, als bei den anderen Alkoholen. Es scheint sonach nicht unwahrscheinlich, dafs auch bei den Ketonen die Hydroxylierung eines Wasserstoffatoms in einer CH-Gruppe mehr Wärme entwickelt als in einer CH_2-Gruppe, und in dieser wieder mehr, als in dem Methyl. Ist dieses richtig, so läfst sich der Einflufs der Temperatur auf den Oxydationsverlauf des Methylbutylketons, wenn man nur die erste Reaktionsphase (wahrscheinlich Bildung der Ketole) beachtet, folgendermafsen formulieren: Bei niedriger Temperatur verläuft die Rk. in der Richtung, in welcher am meisten Wärme frei wird; bei höheren Temperaturen gesellt sich zu dieser Richtung auch die andere, bei welcher weniger Wärme entwickelt wird. Je gröfser der Unterschied in den Wärmetönungen der beiden Reaktionsrichtungen ist, in desto gröfserem Grade herrscht auch die eine von ihnen vor. — Bei den einzelnen gemischten Ketonen erhaltene Oxydationsprodd.: 1. *Äthylpropylketon* (K. 122—123° bei 745 mm) lieferte als Prodd.: Buttersäure, Propionsäure und Essigsäure, und zwar einerseits Buttersäure und Essigsäure, andererseits 2 Mol. Propionsäure. 2. *Äthylhexylketon*, $C_2H_5.CO.C_6H_{13}$, (F. —8°, K. 190° bei 752 mm D°. 0,840; Prismen, resp. wasserhelle Fl. von scharfem, gewürzhaftem Geruch), giebt bei der Oxydation in der Hauptrichtung: Önanthylsäure und Essigsäure, in der anderen Richtung: Capronsäure u. Propionsäure. 3. *Äthylisobutylketon*, $C_2H_5.CO.C_4H_9$ (K. 134,5—135° bei 735 mm, D°. 0,829, leicht bewegliche Fl. von pfeffermünzartigem Geruch), liefert als Oxydationsprodd. in der Hauptreaktion: Isopropylessigsäure und Essigsäure, in der Nebenreaktion: Isobuttersäure u. Propionsäure. Die anderen Oxydationsprodd.: Aceton und Dimethylakrylsäure (?) sind wohl sekundäre Oxydationsprodd. der Valeriansäure und Isobuttersäure. 4. *Äthylisopropylketon*, $(CH_3)_2CH.CO.C_2H_5$ (K. 113,75—114° bei 745 mm; D°. 0,830), oxydiert sich in der Hauptrichtung zu Aceton und Propionsäure (Abspaltung des sekundären Alkyls), in der Nebenrichtung zu Essigsäure und Isobuttersäure (Abspaltung des primären Alkyls). 5. *Methylisobutylketon*, $CH_3.CO.CH_2.C_3H_7$, (K. 115,5° bei 745 mm; nach FRANKLAND K. 114°; D°. 0,8195) wird in der Hauptrichtung zu Isobuttersäure u. Essigsäure, in der anderen, untergeordneten zu Isopropylessigsäure u. Ameisensäure (resp. CO_2) oxydiert. 6. Auch das *Methylisoamylketon* (K. 144—144,5° bei 752 mm) liefert bei der Oxydation Resultate, aus welchen geschlossen werden kann, dafs die Oxydation nicht ausschliefslich in der schon von POPOFF beobachteten Richtung, sondern auch in der entgegen-

gesetzten, zu der Isobutylessigsäure führenden, geht. (Jpr. [2.] **44.** 257—308. 26/9. [6/6.]. Warschau. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Adolf Kwisda, *Einwirkung von Jodwasserstoff auf einige Amidosäuren.* Vf. wollte ermitteln, ob und unter welchen Umständen in Amidosäuren verschiedener Konstitution die Amidgruppe durch Einw. von HJ abgespalten und durch Wasserstoff ersetzt werden könne. Es hat sich gezeigt, dafs unter Anwendung eines Überschusses von HJ bei genügend hoher Temperatur und entsprechend langer Einw. die Abspaltung vollständig oder nahezu vollständig verläuft bei Glykokoll, α- und β-Alanin, Leucin, Asparaginsäure, Glutaminsäure und den drei Amidobenzoësäuren. Das Glykokoll zerfällt in Ammoniak und Essigsäure, die beiden Alanine in Ammoniak und Propionsäure nach den Gleichungen:

$$CH_2.NH_2.COOH + 3HJ = CH_3.COOH + NH_4J + J_2,$$
$$CH_3.CH(NH_2).COOH + 3HJ = CH_3.CH_2COOH + NH_4J + J_2,$$
$$CH_2NH_2.CH_2.COOH + 3HJ = CH_3.CH_2.COOH + NH_4J + J_2.$$

Leucin wird nach HÜFNER in Ammoniak und Capronsäure gespalten, über die Struktur der entstehenden Capronsäure hat sich HÜFNER nicht ausgesprochen. Vf. benutzte ein aus Caseïn dargestelltes Leucin und erhielt normale Capronsäure, Asparaginsäure liefert Ammoniak, Kohlensäure u. Propionsäure, Glutaminsäure statt der letzteren Buttersäure. o-Amidobenzoësäure gab Benzoësäure, Kohlensäure, Spuren eines KW-stoffs und ein Gemenge von Anilin und Ammoniak, m-Amidobenzoësäure zerfiel quantitativ in NH_3 und Benzoësäure, ohne CO_2 und KW-stoffe, dagegen gab p-Amidobenzoësäure wieder dieselben Prodd., wie die o-Säure. (MCh. **12.** 419—21. Juli. Wien. Chem. Lab. v. LIEBEN.) SACHSSE.

Friedrich Lippmann, *Konstitution des sogenannten Allylcyanids.* Die Konstitution dieser Verb. wird nach KEKULÉ und RINNE durch die Formel CH_3.CH: CH.CN ausgedrückt, während PINNER CH_2:CH.CH_2.CN annimmt. Ein sicherer Aufschlufs läfst sich auf folgende Weise erhalten. Durch additionelle Vereinigung mit dem Reaktionsprod. von Allylbromid u. Cyankalium entsteht, je nachdem seine Konstitution der KEKULÉ'schen oder PINNER'schen Auffassung entspricht, entweder das Nitril der $\beta\gamma$-Dibrombuttersäure, CH_2Br.CHBr.CH_2.CN, oder das der $\alpha\beta$-Dibrombuttersäure, CH_3.CHBr.CHBr.CN. Wird dieses Additionsprod. verseift, so ist in dem einen Falle $\beta\gamma$-, in dem anderen Falle $\alpha\beta$-Dibrombuttersäure zu erwarten. Vf. ist auf diesem Wege zu der zweiten Dibrombuttersäure gelangt. Da bei diesen Verss. ein gesättigtes Nitril der Verseifung mit HCl unterworfen wurde, ist der störende Einflufs intermediär eintretender Vorgänge ausgeschlossen und der Schlufs gerechtfertigt, dafs das Allylcyanid im Einklange mit KEKULÉ, das Nitril der Crotonsäure sei. Es liegt somit beim Übergange des Allylcyanids in Crotonsäurenitril eine Umwandlung der für alle wahren Allylderivate charakteristischen Gruppe CH_2:CH.CH_2 in die einer isomeren Reihe eigentümliche Gruppe CH_3.CH:CH (Propenyl) vor, d. h. bei dieser Rk. wandert die doppelte Bindung vom Ende der Kohlenstoffkette um ein Glied gegen die Mitte hin. EYKMANN und andere haben gefunden, dafs viele Allylbenzolderivate durch Einw. von alkoh. Kali in Propenylderivate übergehen. So läfst sich das Apiol in Isapiol, Safrol in Isosafrol u. s. w. überführen. Die Bildung von Crotonsäurenitril aus Allylbromid und Cyankalium ist unter denselben Gesichtspunkten zu betrachten, das Cyankalium würde hier dieselbe Rolle spielen, wie das Kali bei den angeführten Umwandlungen von Allylbenzolderivaten in Propenylverbb.

Zur Darst. des Cyanallyls liefs Vf. Cyankalium auf Bromallyl einwirken. Das erhaltene Prod. sd. bei 118°. Das daraus erhaltene Bromadditionsprod. bildete seidenglänzende Krystalle, F. 147—148°, von der Zus. eines doppelt gebromten Säureamids, CH_3.CHBr.CHBr.CONH$_2$. Dasselbe liefs sich in eine krystallinische, bei 87—90°

schm. Säure überführen, die nach diesem F. die $\alpha\beta$-Dibrombuttersäure war. Die einzige bis jetzt noch bekannte normale Dibrombuttersäure, $CH_3.CH_2.CBr_2.CO_2H$, ist flüssig. (MCh. **12**. 402—9. Juli. Wien. Chem. Lab. v. LIEBEN.) SACHSSE.

Titus Schindler, *Crotonaldoxim*. Zur Darst. dieser Verb. wurde der nach LIEBEN und ZEISEL dargestellte Crotonaldehyd (K. 100—110°) verwendet. Bei der Überführung desselben in das Oxim entsteht als Nebenprod. ein Öl. Das Oxim selbst krystallisiert und schm. bei 119—120°. Zus. C_4H_7NO. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid geht es in Crotonsäurenitril, C_4H_5N, über. Dasselbe bildet ein bei 117,4—118,4° sd. Öl und ist in seinen physikalischen Eigenschaften identisch mit dem von RINNE und TOLLENS aus Jodallyl und Cyankalium gewonnenen Prod. Diesem Cyanallyl hat KEKULÉ die Formel $CH_3.CH:CH.CN$, TOLLENS und PINNER die Formel $CH_2:CH.CH_2.CN$ gegeben. Bedenkt man, daſs das vorliegende Prod. aus dem Oxim des α-Crotonaldehyds, $CH_3.CH:CH.CHNOH$, durch Wasserabspaltung gewonnen wurde, so kann nur ein dem eigentlichen Cyanallyl isomerer Körper vorliegen, u. wenn derselbe mit dem bisher bekannten Cyanallyl identisch ist, so kommt letzterem die Formel $CH_3.CH:CH.CN$ zu, was auch durch die LIPPMANN'sche Unters. (s. das vorst. Ref.) bestätigt wird. Vf. hat auch noch festgestellt, daſs das von ihm dargestellte Crotonsäurenitril, in sein Dibromadditionsprodd. übergeführt, nach Verseifung desselben das gleiche Dibrombuttersäureamid und die gleiche $\alpha\beta$-Dibrombuttersäure liefert, die LIPPMANN aus Cyanallyl erhalten hat. Die Beziehungen zwischen diesen Verbb. ergeben sich aus folgenden Formeln:

Crotonaldoxim, $CH_3—CH{:}CH—CH.NOH$,
Crotonsäurenitril, $CH_3—CH{=}CH—CN$,
Dibrombutyramid, $CH_3—CHBr—CHBr—CONH_2$,
Dibrombuttersäure, $CH_3—CHBr—CHBr—COOH$.

Bei der Reduktion des Oxims mittels Na-Amalgams entsteht eine Base, deren Platindoppelsalz entweder $(C_4H_7NH_2.HCl)_2PtCl_4$ oder, durch Anlagerung von H an Stelle der doppelten Bindung, $(C_4H_9NH_2.HCl)_2PtCl_4$, war. Es schien daher notwendig, den ungesättigten Charakter des Körpers durch Addition von Brom zu erweisen. Bei diesem, quantitativ ausgeführten Vers. addierte die Verb. thatsächlich Brom, entsprechend der Entstehung von $C_4H_7Br_2NH_2.HCl$, und es dürfte daher das Prod. wesentlich Crotylamin sein. Zum Schlusse erwähnt Vf. noch, daſs es ihm nicht gelungen sei, näheres über das oben erwähnte, als Nebenprod. bei der Darst. des Oxims auftretende Öl zu erforschen. Die Analyse ergab für dasselbe annähernd dieselbe Zus., wie für das krystallisierte Oxim, und es ist daher vielleicht nicht ausgeschlossen, daſs hier ein isomeres Crotonoxim vorliegt. (MCh. **12**. 410—18. Juli. Wien. Chem. Lab. v. LIEBEN.) SACHSSE.

J. J. Kanonnikoff, *Über die spezifische Drehung von Zuckerarten*. Vf. hat früher gezeigt, daſs die das Lichtbrechungs- u. das Drehungsvermögen optisch aktiver Körper vereinigende Formel $\alpha = A\varphi \pm B$ die exakte Bestimmung der sogen. spez. Drehung möglich macht. Insbesondere fand Vf. $(\alpha) = A.\, x = \frac{B}{y}$, wo x und y von der Natur des Lösungsmittels abhängige Koeffizienten sind. Für W. ist $x = 5{,}6$, $y = 4{,}2$. Die vom Vf. so erhaltenen Werte für einige Zuckerarten wichen von den nach herkömmlicher Art bestimmten ab. Im Besitze eines sehr genauen LANDOLT'schen Apparates, der den Drehungswinkel bis auf 0,001° abzulesen gestattet, kontrollierte nun Vf. seine früheren Bestimmungen, deren Richtigkeit nun keine Zweifel mehr zuläſst, und fügte ihnen noch die Bestimmungen weiterer Substanzen hinzu. Die Kontrollbestimmungen bestanden in der Untersuchung der spez. Drehung

invertierter Saccharosen, $C_{12}H_{22}O_{11}$, u. der Bestimmung der spez. Drehung an künstlich hergestellten Mischungen von Glykogen, $C_6H_{12}O_6$. Zunächst ergab sich für:

	$(\alpha)_D$
Lävulose	— 94,86°
Arabinose	+106,40°
Raffinose	+118,04°.

Sodann wurden w. Lsgg. von Rohr- u. Milchzucker, Maltose u. Raffinose mit verd. H_2SO_4 bei 70—75° invertiert u. deren Drehung bestimmt, nochmals die Inversionsbehandlung vorgenommen u. abermals die Drehung bestimmt, um sich Überzeugung von der Vollständigkeit der Inversion zu verschaffen. Die Lsgg. von Rohrzucker, Maltose u. Milchzucker waren schon nach einmaliger Behandlung mit H_2SO_4 vollständig invertiert, u. zwar dauerte diese bei der ersten Zuckerart eine Stunde, bei der zweiten drei u. bei der dritten acht Stunden. Raffinose erheischte zweimaliges Erhitzen zu je 10 Stdn. Als Drehungswerte wurden gefunden:

	$(\alpha)_D$
Inv. Rohrzucker	—20,27°
„ Milchzucker	+68,32°
„ Maltose	+54,71°
„ Raffinose	+28,16°.

Theoretisch berechnet sich aus den Drehungswerten der Dextrose (+54,92°) u. Lävulose (—94,86°) für Rohrzucker $(\alpha)_D$ = 19,97°, aus jenen der Dextrose und Galaktose (+81,92°), für Milchzucker $(\alpha)_D$ = 68,42°, endlich für Maltose $(\alpha)_D$ = 54,92°. Für Raffinose aber ber. sich:

$$(\alpha)_D = \frac{+54{,}92^\circ + 81{,}92^\circ - 94{,}86^\circ}{3} = +13{,}99^\circ;$$

in Wirklichkeit wurde etwa der doppelte Wert, nämlich +28,26°, gefunden. Die Ursache dieser Abweichung aufzufinden, untersuchte Verfasser künstliche Gemenge von Glykosen, deren Lsgg., um die Birotation aufzuheben, zuvor aufgekocht wurden. Enthielt die Lsg. in gleichem Sinne drehende Substanzen, so war die spez. Drehung des Gemenges genau das Mittel der spez. Drehungen seiner Bestandteile. So gab z. B. ein Gemenge mol. Mengen von Dextrose u. Galaktose $(\alpha)_D$ = +68,6° (theor. 68,42°), also denselben Wert, wie er für invertierten Milchzucker gef. wurde. Anders gestaltet sich das Verhalten bei Gemengen entgegengesetzt drehender Substanzen. Ein Gemenge mol. Mengen von Dextrose u. Lävulose gab $(\alpha)_D$ = —9,85° statt des theoret. Wertes —19,97°, wie er für invertierten Rohrzucker wirklich gefunden wurde. Wurde das Mengenverhältnis von Dextrose u. Lävulose abgeändert, so erhielt man:

	gef.	ber.
1 D. + L. =	— 9,85°	—19,97°
1 D. + 1 L. =	—44,91°	—44,97°
1 D. + 3 L. =	—57,29°	—57,41°
2 D. + 1 L. =	+ 9,68°	+ 4,99°
3 D. + 1 L. =	+17,52°	+17,47°,

d. h. es ergaben sich auch hier die gleichen Erscheinungen der multiplen Drehungswerte, wie bei invertierter Raffinose. Es ließen sich diese Erscheinungen allenfalls chemisch, z. B. aus der Bildung wenig beständiger Verbb. in der Lsg. erklären, wie ja Berthelot eine solche, leicht in ihre Komponenten zerfallende Verb. von Dextrose u. Lävulose kennen gelehrt hat. Indessen ergab sich, daß Gemenge von Lävulose mit Galaktose, ebenso auch solche von Lävulose mit Galaktose u. Arabinose stets zu den theoretischen Werten führen; ein Gemenge von Lävulose mit Seignette-

salz zeigte schliefslich deutlich, dafs die Erscheinung der multiplen Werte nicht auf die blofse Anwesenheit entgegengesetzt drehender Substanzen zurückgeführt werden kann, denn auch hier wurden wieder die theoretischen Werte erhalten, vielmehr ist als die Ursache der multiplen Werte die gleichzeitige Anwesenheit von Dextrose u. Lävulose anzusehen. Tritt zu diesen beiden noch eine dritte Substanz — Galaktose — hinzu, so beobachtet man thatsächlich wieder die multiplen Werte:

	gef.	ber.
$^1/_2$ D. + 1 L. + 1 G. =	+11,48°	+5,80°,

u. der normale Wert wird erst an einem Gemenge von 2 D. + 1 G. + 1 L. beobachtet. Um die Wechselwirkung von Dextrose u. Lävulose in den Lsgg. als Grund der erwähnten Erscheinung nachzuweisen, untersuchte Vf. noch ein Gemenge von Lävulose mit Milchzucker, worin bekanntlich für die Dextrose charakteristische Gruppen angenommen werden; auch hier trat das multiple Verhältnis zum Vorschein.

Die Übereinstimmung wird nur noch augenfälliger, wenn man die molekulare Zus. der Gemenge ins Auge fafst. Für Lävulose mit Milchzucker ergiebt sich:

gef.
1. $C_6H_{12}O_6 + C_{12}H_{22}O_{11}.H_2O$ = +14,22°

das doppelte des theoretischen Wertes.

gef.
2. $2C_6H_{12}O_6 + C_{12}H_{22}O_{11}.H_2O$ = —9,85°

der halbe theoretische Wert; für Lävulose mit Dextrose:

gef.
1. $C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$ = —9,85°

der halbe theoretische Wert.

gef.
2. $2C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6$ = +9,68°

das doppelte des theoretischen Wertes.

Vf. hat früher schon ähnliche multiple Werte auch für Nicotin u. a. Substanzen gefunden, u. fragt es sich nun, ob dies einheitliche Körper oder Gemenge isomerer Verbb. sind, ähnlich wie Gemenge von Dextrose u. Lävulose? Wenn einerseits die Wechselwirkung der Komponenten solcher Gemenge an der Erscheinung der multiplen Werte teil haben kann, so können überdies auch noch andere Umstände mitwirken, deren Studium Vf. in Aussicht stellt. (Ž. **23**. I. 367—75. Kasan. Techn. Lab. 18(30)/4. [2(14)/5.*].) JANEČEK.

A. Panormoff, *Benzoylierung einiger Kohlenwasserstoffe und Alkohole.* Es wurde BAUMANN's Methode der Benzoylierung in modifizierter Weise zur Anwendung gebracht. Es zeigte sich, dafs die Konz. des Ätznatrons auf die Zus. des Produktes von bedeutendem Einflusse ist. Wendet man eine 18—20%ige Lauge an, so entstehen gesättigtere Äq., als sie BAUMANN, SKRAUP u. KUENY erhalten haben. Vf. nahm auf 1 Tl. Substanz u. 6 Tle. Chlorbenzoyl 48 Tle. 18—20%ige NaOH-Lauge; die Mischung wurde unter Kühlen mit Eiswasser etwa 1 Stde. lang geschüttelt, Tags darauf der Nd. mit W. gewaschen u. einigemal aus 95% ig. A. umkrystallisiert. Es wurden so aus Dextrose, Lävulose u. Galaktose die Pentaäther, $C_6H_7O_6(C_7H_5O)_5$, als amorphe Substanzen, bei 178°, resp. 78—79° u. 78—82° schm., erhalten. Rohrzucker u. Milchzucker gaben die Heptaprodd. $C_{12}H_{15}(C_7H_5O)_7O_{11}$ bei 98°, resp. 200° schm. Das Rohrzuckerderivat ist amorph, das des Milchzuckers kryst. in langen Stäbchen. Aus der Mutterlauge der letzteren schied sich ein amorphes, bei 116—118° schm. Pulver aus, dessen gröfserer Teil sich in A. löste. Der unlösliche Teil bestand aus Krystallen vom F. 176—188°, aus dem Filtrate fiel ein Nd. vom F. 115—125°.

Analysen liefsen den amorphen Teil als Heptaderivat mit etwas Oktoderivat erkennen Maltose lieferte ein amorphes, bei 109—115° schm. Heptaderivat, $C_{12}H_{15}(C_7H_5O)_7O_{11}$. Verss. mit Glykogen zeigten, dafs, sofern man, wie in den früheren Fällen mit dem Schütteln mit Chlorbenzol fortfährt, bis der Nd. oben auftritt, der entstandene Ä. wieder zerfällt, weshalb das Schütteln nur $^1/_2$ Stde. lang fortgesetzt wurde; sodann wurde mit W. verdünnt, das Prod. gesammelt, mit W. u. sd. A. gewaschen, in welch letzterem der Benzoyläther des Glykogens unl. ist. Die Reinigung geschah durch Fällung mit A. aus Essigsäureanhydrid. Der so erhaltene Glykogenäther ist ein farbloses amorphes Pulver von der Zus. $C_6H_8(C_7H_5O)_2O_5$. Nochmals aus Chloroformlsg. mit A. gefällt, fängt er bei 187° an, sich zu bräunen u. schm. bei 195°. Ein damit identisches Prod. lieferte Muskelglykogen. Als Vf. versuchte, den letzten w. Rest in Rohrzucker nach SKRAUP's Methode zu substituieren, blieb, gleichgültig, ob NaOH oder KOH verwendet wurde, der Heptaäther unverändert. Aus Mannit erhielt Vf. nach seiner Modifikation ein schön kryst. Prod. (sternförmig gruppierte Stäbchen), dessen Analyse zwischen $C_6H_8(C_7H_5O)_6O_6$ u. $C_6H_9(C_7H_5O)_5O_6$ liegende Werte lieferte u. woraus sich das bei 149° schm. Hexaderivat isolieren liefs. (Ž. 23. I. 375—82. 2(14)/5.*) JANEČEK.

N. Kizner, *Über die Hydrogenisation des Benzols.* Vorstehende Arbeit betrifft vorläufig das Hexahydrobenzol, während die Hydrogenisation dieses den Gegenstand einer weiteren Untersuchung bildet. Die Hydrogenisation des sorgfältig gereinigten Benzols geschah in folgender Weise. Je 1 ccm Bzl. wurde im zugeschmolzenen Rohre mit 25 ccm Jodwasserstoffsäure von D. 1,96 durch 24 Std. auf 280° erhitzt, das Rohprod. (24 g) fraktioniert u. die Fraktion 73—75° neuerdings mit HJ behandelt. Es entstehen dabei hochsiedende Kondensationsprodukte, die aber mit rauchender Salpetersäure nicht reagieren, somit hydrogenisiert sind. Die Hauptfraktion war noch benzolhaltig, u. wurde versucht, das Benzol mittels Triphenylmethan zu entfernen. Indessen gab sie auch nach zweimaliger Behandlung damit bei 0° noch eine freilich schwache Rk. mit rauchender Salpetersäure, u. wurde daher weiter noch dieses Mittel angewendet. Das so resultierende (vielleicht noch etwas hexanhaltige) Hexahydrobenzol von:

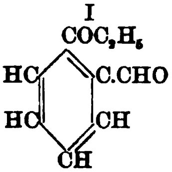
$$D^0_0.\ 0{,}7473,\ D^{20}_0.\ 0{,}7287 \text{ und } K_{761}.\ 69—71°$$

wird von rauchender Schwefelsäure unter Entwickelung von SO_2 zers. Rauchende Salpetersäure wirkt bei 0° darauf nicht ein, wohl aber bei gewöhnlicher Temperatur. Das Produkt riecht gar nicht nach Nitrobenzol. Im zugeschmolzenen Rohre brauchte die Rk. bei gew. Temp. sechs Tage bis zu ihrer Vollendung, u. trat auch so kein Nitrobenzol auf. Wenn also WREDEN solches gefunden hat, dürfte schon sein Hexahydrobenzol Nitrobenzol enthalten haben. Ein ebenso negatives Resultat gaben Versuche mit der Nitrierungsmischung bei 0° u. 60°. Bei der Behandlung mit Brom u. Bromaluminium war nach den Erfahrungen KONOWALOFF's die Bildung von Hexabrombenzol zu erwarten; doch wurde nur wenig eines kryst. Prod. vom F. 124 bis 125° erhalten. Alle diese Resultate zeigen, dafs Hexahydrobenzol, entgegen anderweitigen Angaben, wenigstens unter den Versuchsbedingungen des Vfs. keine arom. Benzolderivate giebt. Vf. stellte auch Parallelversuche mit Hexan (aus Hexyljodid) an. Rauchende Salpetersäure wirkt darauf, bei gew. Temperatur wenigstens, nicht ein; mit rauchender Schwefelsäure tritt merkliche Einwirkung, jedoch ohne Selbsterhitzung, auf wobei das Volum des Kohlenwasserstoffes allmählich abnimmt. Brom mit Bromaluminium wirkt höchstens ganz schwach ein u. konnten kryst. Prodd. nicht ausgeschieden werden. (Ž. 23. I. 20—26. 29/11. [11/12.*] Moskau. MARKOWNIKOFF's Lab. d. Univ.) JANEČEK.

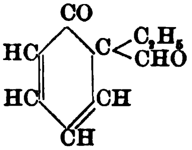
Moriz Löw, *Äthylierter Salicylaldehyd.* Vf. untersuchte, ob der Äthylsalicyl-

wasserstoff (Äthylsalicylaldehyd) PERKIN's (1868 dargestellt) wirklich, wie PERKIN angenommen, die Äthylgruppe durch Vermittelung von O an C gebunden enthalte (I), oder ob diese Gruppe direkt an C gebunden sei, was durch die Annahme eines Bindungswechsels im Sinne von (II) möglich war. Indes erhielt Vf. bei einer Äthoxylbestimmung nach HERZIG und ZEISEL im Sinne der PERKIN'schen Formel richtige Äthylzahlen, und eins der Ergebnisse der Unters. besteht somit in dem Nachweise, dafs der PERKIN'sche Äthylsalicylaldehyd äthoxylierter Benzaldehyd ist. Zur näheren Charakterisierung desselben hat Vf. die nachfolgenden Derivate dargestellt. Das durch Äthylierung des Salicylaldehyds mit Jodäthyl und Kali dargestellte Äthylsalicylaldehyd, welches von PERKIN als Öl beschrieben wurde, erstarrte bei 0° und schm. dann bei 20—22°. Bei Einw. von Hydroxylaminchlorhydrat erhält man daraus

I



II



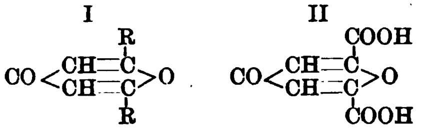
das krystallisierte, *o-äthoxylierte Benzaldoxim*, $C_6H_4 \left< \begin{matrix} OC_2H_5 \\ C \left< \begin{matrix} H \\ NOH \end{matrix} \right. \end{matrix} \right.$, das bei 57—59° schm. Das Chlorhydrat, $C_6H_4.OC_2H_5.CH.NOH.HCl$, ist durch W. schon in der Kälte zersetzbar. Bei Reduktion des äthoxylierten Benzaldoxims mit Na-Amalgam entsteht das *o-äthylierte Benzylamin*, ein schwach gefärbtes Öl, das in das Platinsalz $[C_6H_4.OC_2H_5.CH_2.NH_2.HCl]_2PtCl_4$ umgewandelt wurde. Die *Phenylhydrazinverb. des äthylierten Salicylaldehyds* ist krystallinisch, geht aber an der Luft unter O-Aufnahme so rasch in eine dunkelrote, schmierige M. über, dafs sie nicht analysiert werden konnte. Erhitzt man äthoxyliertes Benzaldoxim längere Zeit mit Essigsäureanhydrid, so bildet sich das *o-äthoxylierte Benzonitril*, $C_6H_4.OC_2H_5.CN$, farbloses Öl, K. 260,7° (korr.). Diese Verb. liefert beim Kochen mit alkoh. Kali das *o-äthoxylierte Benzoësäureamid*, $C_6H_4.OC_2H_5.CONH_2$, seidenglänzende Nadeln, die bei 132—133° schm., und bei längerem Erhitzen in die *o-äthoxylierte Benzoësäure* übergehen, die als Kalksalz, $(C_6H_4.OC_2H_5.COO)_2Ca$, analysiert wurde. (MCh. 393—401. Juli. Wien. Lab. v. LIEBEN.) SACHSSE.

Patente.

Farbwerk Griesheim a. Main Wm. Noetzel & Co., Griesheim a. M., *Darstellung wasserlöslicher blauer Farbstoffe aus phenylierten Rosanilinen.* Die bei der Blauschmelze entstehenden, in Wasser unlöslichen phenylierten Rosaniline werden in blaue wasserlösliche Farbstoffe übergeführt, indem man sie in geschmolzenes p-Phenylendiamin einträgt und die Schmelze etwa 4 Stunden lang auf 180° erhitzt, bis die Ammoniakentwickelung aufhört. Die nach dem Erkalten zerkleinerte Schmelze wird in salzsäurehaltigem W. gelöst u. der Farbstoff ausgesalzen. Alle drei bekannten phenylierten Rosaniline, nämlich Mono-, Di- und Triphenylrosanilin liefern Farbstoffe von gleicher Nüance, welche gebeizte Baumwolle, sowie Wolle u. Seide in neutralem Bade mit blauer, ungebeizte Baumwolle mit rotblauer Farbe anfärben. (Pbl. **12.** 612. DRP. 57 559. 27/9. 90.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Acetondioxalsäureäther.* In das Aceton können nach dem im Patent Nr. 40 747 angegebenen Verfahren — durch Behandlung mit Säureäthern und Natriumäthylat, bezw. metallischem Natrium — auch zwei Säureradikale eingeführt werden, wodurch Verbindungen vom allgemeinen Typus: $CO \left< \begin{matrix} CH_2{-}CO{-}R \\ CH_2{-}CO{-}R' \end{matrix} \right.$ erhalten werden, welche

durch wasserentziehende Mittel (am besten durch Erwärmen mit rauchender Salzsäure) in Pyronderivate (I):



übergehen. So wird aus Aceton, Oxaläther und Natriumäthylat der Acetondioxaläther (Xanthochelidonsäureäther): $CO<\begin{matrix}CH_2-CO-COOC_2H_5\\CH_2-CO-COOC_2H_5\end{matrix}$, ein krystallinischer, bei 103—104° schmelzender Körper erhalten, welcher durch Eindampfen mit Salzsäure in Chelidonsäure (II) übergeht. Durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoh. Lsg. des Xanthochelidonsäureäthers kann Chelidonsäureäther gewonnen werden.

Bei Ausführung des Verfahrens empfiehlt es sich, zunächst in der früher (Patent Nr. 43 847, I. Zusatz zum Patent Nr. 40 747) angegebenen Weise das Natriumsalz des Acetonmonoxaläthers: $CH_3-CO-CH(Na)-CO-COOC_2H_5$, darstellen.

Auf dieses Salz läſst man dann in der Wärme Oxaläther und Natriumäthylat einwirken und zersetzt das Reaktionsprodukt durch Eintragen in Salzsäure, wobei sich der krystallinische Acetondioxaläther abscheidet. Dieser wird in rauchender Salzsäure gelöst, auf dem Wasserbade eingedampft und die hinterbleibende Chelidonsäure aus h. W. umkrystallisiert. Der Acetondioxaläther soll als Ausgangsmaterial zur Darst. von Pyrazolon-, Pyron- u. Pyridinkörpern dienen. Mit Hydrazinen erhält man Pyrazolone, mit wasserentziehenden Mitteln Pyrone, mit Ammoniak und Ammoniakderivaten Pyridone. (Pbl. **12.** 606. DRP. 57 648. 28/12. 90. — 5. Zus. Pat. zu 40 747. 20/2. 87. u. 4. Zus. Pat. zu 49 542. 20/3. 89. — C. **90.** I. 502.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rhein, *Darstellung von Naphtolsulfamidsulfosäuren.* Statt der im Patent Nr. 53 934 genannten ζ-Naphtol-α-β-disulfosäure wird die δ-Naphtosultonsulfosäure des Patents Nr. 57 388 der Einw. von Ammoniak unterworfen. Die dadurch entstehende δ-Naphtolsulfamidsulfosäure soll zu Azofarbstoffkombinationen verwandt werden. (Pbl. **12.** 612. DRP. 57 856. 26/4. 89. — Zus.-Pat. zu 53 934. 31/3. 89. — C. **91.** I. 518.)

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M., *Darstellung von Disazofarbstoffen aus Amidonaphtolsulfosäure.* Entsprechend den Angaben im Patent Nr. 55 648 entstehen durch Vereinigung der Tetrazoverbb. von Benzidin, Tolidin, Diamidoäthoxydiphenyl, Diamidodiphenoläther mit 1 Mol. γ-Amidonaphtolsulfosäure Zwischenkörper, welche verschieden sind, je nachdem die Kombination in saurer oder alkalischer Lsg. stattfindet. Dieselben liefern dementsprechend bei der Einw. auf ein weiteres Mol. eines Phenols oder Amins u. deren Sulfosäuren zwei Reihen von gemischten Azofarbstoffen, welche Baumwolle ohne Anwendung von Beize bordeauxrot bis violett u. blauschwarz färben u. sich durch Licht u. Alkalibeständigkeit auszeichnen. (Pbl. **12.** 612. DRP. 57 857. 7/12. 89. — Zus.-Pat. zu 55 648. 13/10. 89. — C. **91.** II. 288.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung von Azofarbstoffen aus Naphtolsulfamidsulfosäure.* Durch Vereinigung der im Patent Nr. 52 724 beschriebenen ζ-Naphtolsulfamidsulfosäure mit Diazoverbb. entstehen Azofarbstoffe, welche eigentümliche, bisher noch nicht beobachtete Umwandlungen erleiden, wenn sie mit konz. Schwefelsäure in Berührung gebracht oder der Einwirkung von kaustischen oder kohlensauren Alkalien, Ammoniak, Ammoncarbonat etc. unterworfen werden. Im ersteren Fall tritt eine Änderung der Farbe nach der minder brechbaren Seite des Spektrums ein, z. B. von violett nach gelbrot, im letzteren ein Umschlag der gelbroten bis violetten Farbe in gelb bis violettrot.

Die so entstehenden Farbstoffe scheinen zum Teil identisch mit den entsprechenden aus der ζ-Naphtoldisulfosäure zu sein; nach der Umwandlung mittels Alkalien ist in ihnen noch das aus der Sulfamidsulfosäure stammende Stickstoffatom vorhanden. Sie sind fast alle krystallisierbar, in W. bei Ggw. von wenig Alkali meist sehr leicht löslich u. zum Teil schwer aussalzbar. Sie färben Wolle im sauren Bade mit blaueren Tönen als die ursprünglichen Farbstoffe. (Pbl. **12.** 637. DRP. 57 907. 31/3. 89. — Zus.-Pat. zu 57 484. 31/3. 89. — C. **91.** II. 576.)

Schluſs der Redaktion: den 28. Okt. 1891.

Chemisches Central-Blatt.

1891 Band II. No. 21. 18. November.

Organische Chemie.

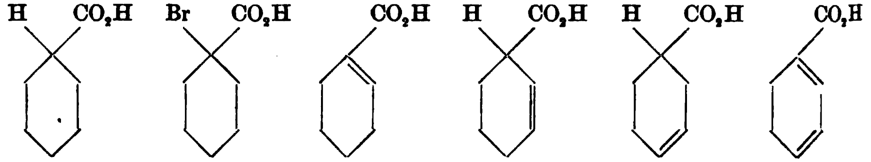
Oskar Widman, *Zur Geschichte der Umlagerungen der Propylgruppe.* Vf. konstatiert zunächst, daſs M. FILETI (**91**. II. 534) durch seine Unters. hinsichtlich der *Konstitution des Cymols* zu ganz demselben Resultat als Vf. kam, und bemerkt dann zu der Äuſserung FILETI's: „Es liegt WIDMAN daher noch ob, in anderer Weise diejenigen Rkk. zu erklären, in welchen sich, seinen Angaben nach, gleichzeitig ein Normalpropylderivat und ein Isopropylderivat bilden, wie z. B. die Nitrierung der Cumenylakrylsäure, bei welcher er auſser p-Nitrozimmtsäure und o-Nitro-p-isopropylzimmtsäure auch ein Isomeres der letzteren fand, welches er als o-Nitro-p-propylzimmtsäure angesprochen hat," daſs sich nach den weiteren Unterss. die fragliche o-Nitropropylzimmtsäure als ein eigentümliches, in Krystallen besonderer Art krystallisierendes, konstant schmelzendes, eigene Löslichkeitsverhältnisse zeigendes Gemisch von etwa zwei Dritteln Ortho- und einem Drittel Metanitrocumenylsäure erwies. Hiermit fallen die vom Vf. vorher angenommenen, auf der Konstitution der o-Nitropropylzimmtsäure beruhenden Fälle von Umlagerungen weg, auf welche gerade FILETI wahrscheinlich anspielt. (Jpr. [2.] **44**. 414—15. 26/9.) WACHTER.

A. Ölker, *Über einige Derivate des Brompiperonals.* Wie C. LIEBERMANN und F. HABER (**90**. II. 102) vom o-Nitropiperonal aus mittels Aceton zu einem Indigoabkömmling gelangte, so versuchte Vf., von Substitutionsprodd. des Piperonals aus zu substituierten Indigoderivaten zu kommen. Als Ausgangsmaterial diente das Brompiperonal, $CH_2O_2 : C_6H_2Br.COH$, (F. 129—130°, weiſse Nadeln aus A.), welches durch Einw. von Brom bei Ggw. von etwas Jod auf die CS_2-Lsg. des Piperonals erhalten wurde. Es ist identisch mit dem von FITTIG u. MIELK (1871) aus Piperinsäure gewonnenen Körper. Vf. beschreibt folgende Verbb.: 1. Brompiperonalphenylhydrazon, $CH_2O_2 : C_6H_2Br.CH : N.NH.C_6H_5$, (F. 136°, gelbliche, perlmutterglänzende Blättchen aus A., unl. in W., ll. in A., Ä.) aus Brompiperonal mittels Phenylhydrazin; 2. Brompiperonaldoxim, $CH_2O_2 : C_6H_2Br.CH : N.OH$, (F. 168°, weiſse Nädelchen aus A., unl. in W., ll. in A., Ä., Bzl.), mittels Hydroxylaminchlorhydratlsg.; 3. Mononitrobrompiperonal, $CH_2O_2 : C_6H.NO_2Br.COH$, (F. 90°, hellgelbe Nadeln aus A., ll. in W., A. etc.), erhalten durch Einw. von HNO_3 (D. 1,48) auf die Eg.-Lsg. des Brompiperonals bei unter 50° C., giebt mit Aceton und Natronlauge (3%ig) behandelt keine Indigork., sondern nur Rotfärbung; 4. Dinitrobrompiperonal, $CH_2O_2 : C_6(NO_2)_2BrCOH$, (F. 173°, goldgelbe Nadeln aus A. u. Aceton, unl. in W., wl. in A., Ä., ll. in Aceton, Chlf.) erhalten mittels stark gekühlter Salpetersäure (D. 1,52); 5. Brompiperonylacrylsäuremethylketon, $CH_2O_2 : C_6H_2Br—CH{=}CH.CO.CH_3$, (F. 152—154°, glänzende weiſse Nadeln aus A.), erhalten aus Brompiperonal (5 g), Aceton (15 ccm) und 3%ig. Natronlauge (4—5 ccm) in der Kälte; 6. Brompiperonylacrylsäuremethylketoxim, $CH_2O_2 : C_6H_2Br.CH : CH.C(NOH).CH_3$, (F. 210° unter Zers., weiſse Nädelchen aus A., wl. in A., Bzl., l. in Aceton, Ä.); 7. Brompiperonylacrylsäuremethylketophenylhydrazon, $C_6H_2Br—CH : CH—C(N.NH.C_6H_5)—CH_3$, (F. 158°, goldgelbe Blätter, ll. in A. etc.); 8. Dibromdipiperonylacrylsäuremethylketon, $(CH_2O_2 : C_6H_2Br.CH : CH)_2.CO$, (citronengelbe Nadeln aus Eg., swl.), erhalten neben dem Körper (5) (s. o.); 9. Brompiperonylmilchsäuremethylketon, $CH_2O_2 : C_6H_2Br.CH(OH).CH_2.CO.CH_3$, (F. 110°,

weifsgelbes Krystallmehl, unl. in k. W., ll. in A., Ä., Bzl.), zuweilen erhalten als intermediäres Prod. bei der Kondensation, wenn man Brompiperonal in viel Aceton löst. (B. **24**. 2592—96. 21/9. [1/8.] Berlin. Org. Lab. d. techn. Hochsch.) WACHTER.

Ossian Aschan, *Über die Hydrierung der Benzoësäure. II.* Wie schon mitgeteilt (**91**. II. 298), entsteht beim Behandeln der Benzoësäure mit Natriumamalgam in alkal. sd. Lsg. unter gleichzeitigem Einleiten von CO_2 Tetrahydrobenzoësäure. Die Unters. dieser und der daraus gewonnenen Hexahydrosäure ergab folgende Resultate: 1. *Hexahydrobenzoësäure* (I) (F. 28°, K. 224° bei 725 mm), aus dem Hydrobromid der aus der Benzoësäure direkt erhaltenen Tetrahydrosäure mittels Natriumamalgam oder konz. Jodwasserstoffsäure, scheint nur in einer einzigen Modifikation zu existieren. Derivate derselben: a. *Methylester* (K. 175—176° bei 719 mm, D^0. 1,014, D^{20}. 0,9927). b. *Amid*, $C_6H_{11}CONH_2$ (F. 184°, platte Prismen aus W.), aus dem Chlorid mittels konz. Ammoniak. — Die Hexahydrobenzoësäure ist mit der vom Vf. aus dem kaukasischen Erdöl isolierten Hexanaphtencarbonsäure nicht identisch. c. α-Bromhexahydrobenzoësäure (II) (F. 63°, silberglänzende Blätter oder platte Prismen aus konz. Ameisensäure, jodoformähnlicher Geruch), erhalten durch Einw. von Brom (100—120°, Rohr) auf ein Gemenge von Säurechlorid und Phosphoroxychlorid. 2. *Δ^1-Tetrahydrobenzoësäure* (III), $C_7H_{10}O_2$ (F. gegen 8°, K. 235—236° bei 718 mm unter geringer Zers., Krystallmasse, bezw. farbloses Öl), erhalten aus der α-Bromhexahydrobenzoësäure mittels alkoh. Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur. — Derivate: a. Diese Tetrahydrosäure vereinigt sich im freien Zustande schwierig mit Brom unter Bildung zweier geometrisch isomerer Dibromide, eines wl. (Prismen) und eines ll. (Rhomboeder). Das schwerer l. Dibromid (F. 142°, Prismen aus konz. Ameisensäure, verd. Essigsäure) entsteht allein bei Einw. von Brom auf eine Mischung von Δ^1-Tetrahydrosäurechlorid (mittels PCl_5 dargestellt) und Phosphoroxychlorid. b. *Amid* (F. 127—128°, Oktaeder aus A.). — Die Konstitution dieser Tetrahydrosäure ergiebt sich aus der Entstehungsweise. 3. *Δ^2-Tetrahydrobenzoësäure* (IV), erhalten aus Benzoësäure mittels Natriumamalgam. Ihre Konstitution ergiebt sich mit grofser Wahrscheinlichkeit aus folgendem: a. Sie ist mit der Δ^1-Säure nicht identisch. b. Sie läfst sich durch Kochen mit starker Kalilauge in die Δ^1-Tetrahydrosäure verwandeln. c. Ihr Methylester wird durch den Luftsauerstoff zu Benzoësäureester oxydiert, was wie auch bei (b) mit Beobachtungen, welche von v. BAEYER bei entsprechenden Hydroderivaten der Phtalsäurereihe gemacht wurden, übereinstimmt. Diese Tetrahydrosäure giebt entgegen der früheren Angabe beim Behandeln mit Brom in Chlf.-Lsg. nur das Dibromid (F. 166°, farblose Blätter aus verdünnter Essigsäure). Das *Amid* (F. 144°) derselben krystallisiert in weifsen Blättern oder Prismen und ist leichter in W. und Ä. l. als das Amid der Δ^1-Tetrahydrosäure. 4. Die *Δ^3-Tetrahydrobenzoësäure* (V) ist noch nicht dargestellt.

I II III IV V VI



5. *$\Delta^{1,3}$-Dihydrobenzoësäure*, $C_7H_8O_2$ (F. 73°, harte grofse Prismen aus W., zeigt die $KMnO_4$-Rk.), erhalten aus dem Dibromid (F. 166°) der Δ^2-Tetrahydrosäure mittels konz. alkoh. Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur, besitzt die Konstitution (VI), wenn die für die Δ^2-Tetrahydrosäure gegebene (IV) richtig ist. (B. **24**. 2617—22. 21/9. [6/8.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) WACHTER.

Andrew Stewart, *Über einige Thioderivate des o-Amidobenzamids.* (Vorläufige Mitteilung.) 1. Durch mehrstündiges Erhitzen gleicher Moleküle o-Amidobenzamid und Allylensenföl in Bzllsg. entsteht ein Körper der Zus. $C_{11}H_{10}N_2SO$ (F. 198—199° unter Zers., glänzende, farblose Tafeln und Nadeln aus Bzl., wl. in k. A., Ä., Bzl., blaue Fluoreszenz der Bzllsg.; l. in Alkalien und daraus wieder durch Säuren ausfällbar). Bildungsgleichung:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO.NH_2\\NH_2\end{matrix} + C_3H_5.NCS = C_6H_4<\begin{matrix}CO-N.C_3H_5\\NH-CS\end{matrix} + NH_3.$$

2. o-Amidobenzamid giebt beim Erhitzen mit Phenylsenföl ebenfalls eine in seideglänzenden, farblosen Tafeln krystallisierende Verb. 3. Mit Thioharnstoff auf 180 bis 200° erhitzt, liefert o-Amidobenzamid unter Schwefelammoniumentw. den Körper $C_8H_6N_2SO$ (F. 280—281°, crême-weiße Warzen aus A., l. in A., Ä., Bzl., Alkalien, aus letzterer Lsg. durch Säuren wieder ausfällbar), der einem Monothiobenzoylenharnstoff, $C_6H_4<\begin{matrix}CO-NH\\NH-CS\end{matrix}$, entspricht. Dieser giebt beim Erhitzen (ca. 130°, 2—3 Std., Rohr) mit 2 Mol. CH_3J und 2 Mol. Na bei starkem Mercaptangeruch einen farblosen, schwefelhaltigen Körper (F. über 300°, Sechsflächenprismen, l. in Alkalien). 4. Aus Thioharnstoff und Anthranilsäure entsteht ebenfalls ein farbloser, krystallinischer Körper. (Jpr. [2.] **44**. 415—16. 26/9. [Sept.] Leipzig. Lab. v. A. Weddige.)

Wachter.

Felice Garelli, *Oxime einiger Ketonsäuren der aromatischen Reihe.* Vf. hat vor einiger Zeit (**91**. I. 59) das Verhalten von Ketonsäuren gegen Phenylhydrazin und Hydroxylamin beschrieben, welche durch Oxydation von Isosafrol, Anethol, Isomethyleugenol u. Isapiol erhalten werden. Von diesen Säuren konnten wohl Hydrazone, aber keine Oxime erhalten werden, statt welcher im letzteren Falle die Nitrile erhalten wurden. Dieses auffallende Verhalten veranlaßte den Vf., die Versuche fortzusetzen, wobei es gelang, die Oxime der Piperonyl-, Anis- u. Apionketonsäure darzustellen, gleichzeitig aber auch gefunden wurde, daß diese Oxime sehr unbeständig sind und große Neigung haben, sich unter Verlust von W. u. CO_2 in die entsprechenden Nitrile umzuwandeln. Diese Umwandlung erfolgt vollständig in wss. Lsg. durch Wärme, Säuren und namentlich auch durch Hydroxylaminchlorhydrat. Man begreift daher, daß bei der ersten Unters. des Vf.s, bei welcher das letztere überschüssig angewandt wurde, die Oxime nicht isoliert werden konnten.

Hantzsch hat in letzter Zeit (**91**. I. 407) außer dem bekannten noch ein neues Oxim der Glyoxylsäure dargestellt und für beide folgende Schemata gegeben:

$$\text{I}\quad \begin{matrix}C_6H_5-C-COOH\\ \quad\;\; \| \\ \quad\;\; N-OH\end{matrix} \qquad\qquad \text{II}\quad \begin{matrix}C_6H_5-C-COOH\\ \quad\;\; \| \\ OH-N\quad\end{matrix}$$

I ist das beständige β-, II das labile α-Oxim. Die vom Vf. erhaltenen Oxime entsprechen in jeder Weise dem β-Oxim der Phenylglyoxylsäure und können daher entsprechend geschrieben werden, so daß man für die Oxime der Anisketonsäure (I), der Piperonylketonsäure (II) u der Apionketonsäure (III) die folgenden Formeln hat:

$$\text{I}\quad \begin{matrix}C_6H_4(OCH_3)-C-COOH\\ \qquad\qquad\;\; \| \\ \qquad\qquad\;\; N-OH\end{matrix} \qquad\qquad \text{II}\quad \begin{matrix}C_6H_3\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>CH_2\right)-C-COOH\\ \qquad\qquad\qquad\; \| \\ \qquad\qquad\qquad\; N-OH\end{matrix}$$

$$\text{III}\quad \begin{matrix}C_6H\left[\begin{matrix}\begin{matrix}O\\O\end{matrix}>CH_2\\(OCH_3)_2\end{matrix}\right]-C-COOH\\ \qquad\qquad\qquad \| \\ \qquad\qquad\qquad N-OH\end{matrix}$$

Die drei Oxime von der α-Form konnten nicht erhalten werden, was bei der Analogie der Konstitution der drei Säuren mit der Phenylglyoxylsäure bemerkenswert ist und auf einen Einfluſs der im Benzolkern enthaltenen Oxymethyl- und Oxymethylengruppen hindeutet.

Im Verlaufe der Arbeit, bei der es sich um Oxydation groſser Mengen von Isosafrol mit Permanganat handelte, fand Vf. auſser der von CIAMICIAN und SILBER erhaltenen Piperonyl- und Dioxymethylenphenylglyoxylsäure in geringer Menge noch eine Säure, welche als *Dioxymethylenphenylglykolsäure* erkannt wurde. Die Formel derselben ist $\left(C_6H_3{<}^{O}_{O}{>}CH_2\right)$.CHOH.COOH. Die Eigenschaften stimmen mit den Angaben von LORENZ (B. **14**. 793) überein, nur wurde der F. etwas höher (bei 156°) gefunden, als ihn LORENZ angiebt (152—153°).

I. Das *Oxim der Piperonylketonsäure* kann sowohl aus der freien Säure als aus dem Oxim des Methylesters der Säure erhalten werden. Letzterer, $C_6H_3(O_2CH_2)$.CO.COOCH$_3$, bildet weiſse, bei 66° schm. Nadeln. Läſst man Hydroxylaminchlorhydrat darauf einwirken, so bilden sich Piperonylnitril, das Oxim des Esters und in kleiner Menge auch das Oxim der freien Ketonsäure. Das *Oxim des Methylesters der Piperonylketonsäure*, oder besser der *Methylester der Dioxymethylenphenyloximidoessigsäure*, $C_6H_3(O_2CH_2)$.C(NOH).COOCH$_3$, bildet kleine Krystalle, welche ohne Zers. bei 102° schm. und in verd. Kali vollständig l., in alkal. Carbonaten dagegen unl. sind. Jedenfalls geht das bei der Einw. von Hydroxylamin auf den Methylester der Piperonylketonsäure entstehende Oxim leicht in das Nitril über:

$$C_6H_3(O_2CH_2).C(NOH).COOCH_3 = CO_2 + CH_3.OH + C_6H_3(O_2CH_2).CN.$$

Bei vorsichtiger Verseifung dieses Oxims mit Kali erhält man das Oxim der Piperonylketonsäure oder die *Dioxymethylenphenyloximidoessigsäure*. Dieselbe Verb. erhält man auch, wenn man die verd. wss. Lsg. der Piperonylketonsäure mit der berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat kurze Zeit auf 60—70° erwärmt oder bei gewöhnlicher Temperatur längere Zeit stehen läſst. Die Verb. geht äuſserst leicht in Piperonylnitril über, wonach die β-Struktur wahrscheinlich wird. Um die α-Verb. zu erhalten, behandelte Vf. die Piperonylketonsäure bei 0° mit Hydroxylamin, weil auf diesem Wege HANTZSCH (**91**. I. 407) das α-Oxim der Phenylglyoxylsäure erhalten hat. Der Versuch war indes erfolglos. Ein *Acetylderivat*, $C_6H_3(O_2CH_2)$.C.NO(COCH$_3$).COOH, erhält man beim Auflösen der Dioxymethylenphenyloximidoessigsäure in Acetylchlorid. Die Verb. bildet Krystalle, die bei 139—140° unter Gasentwicklung schm. u. sehr leicht in Essigsäure, CO_2, u. Piperonylnitril zerfallen.

II. Das *Oxim der Apionketonsäure (Apionylglyoxylsäure)*. Auch hier wurde zunächst der Methylester der Säure $C_6H.(O_2CH_2)(OCH_3)_2$.CO.COOCH$_3$ dargestellt (F. 62°) und dieser in sein Oxim, $C_6H(O_2CH_2)(OCH_3)_2$C(NOH).COOCH$_3$, verwandelt. Letzteres bildet weiſse Krystalle, welche bei 129° ohne Zers. schm. und in Kali ll., in alkal. Carbonaten unl. sind. Bei Verseifung mit Kali erhält man das Oxim der Apionylglyoxylsäure, die *Dioxymethylendioxydimethylphenyloximidoessigsäure*, $C_6H(O_2CH_2)(OCH_3)_2$C(NOH).COOH, weiſse, glänzende Schüppchen, welche sehr leicht in das Apionnitril übergehen. Ein Acetylderivat konnte nicht erhalten werden, ebensowenig die diesem β-Oxim entsprechende α-Form. Die Existenz der isomeren α-Form ist in diesem Falle unwahrscheinlich, weil in dem Benzolkerne der Apionylglyoxylsäure eins der Oxymethyle in o-Stellung in bezug auf das Carbonyl steht, und nach verschiedenen Beobachtern o-substituierte aromatische Aldoxime keine Isomeren geben.

III. Das *Oxim der Anisketonsäure (p-Oxymethylphenyloximidoessigsäure)*, C_6H_4.OCH$_3$.C(NOH).COOH, erhält man durch Erwärmen der wss. Lsg. der Ketonsäure mit der berechneten Menge Hydroxylamin auf 50—60°. Die Verb. schm. unter vollständiger Zers. bei 145—146°. Die isomere α-Verb. konnte auch hier nicht erhalten

werden. Das Oxim geht leicht in das Nitril über. (Gz. **21.** II. 173—88. 1/8. Bologna, chem. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

G. Minunni, *Isomerie der Oxime.* Vf. wendet sich gegen die absprechende Kritik, welche HANTZSCH (**91.** I. 1060) über seine Ansichten (**91.** I. 797) veröffentlicht hat, und hält die letzteren in jeder Beziehung aufrecht. (Gz. **21.** II. 192—205. 1/8. Palermo. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

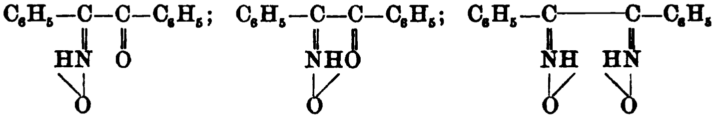
Heinrich Goldschmidt und **Carl Kjellin**, *Über Additionsprodukte der Stickstoffäther von β-Aldoximen.* Vff. haben zufällig eine Verb. von N-β-m-Nitrobenzaldoximmethyläther mit Jodnatrium erhalten und diese und einige analoge Verbb. näher untersucht. Es vereinigt sich je ein Molekül des Ä mit einem Moleküle Jodnatrium, die Verbb. zerfallen in wss. Lsg., doch nehmen Vff. für die festen Verbb. eine Formel etwa wie $C_6H_5.CHJ.N{<}^{CH_3}_{ONa}$ an. Da die Bildung der Doppelverbb. zuerst bei der Alkylierung von Aldoximen mit Jodalkylen und Natriumalkoholat beobachtet wurde, halten Vff. es für möglich, dafs sie die primären Einwirkungsprodd. sind, aus denen durch Abspaltung von Jodnatrium die Stickstoffester entstehen, z. B.:

$$C_6H_5.CH:NONa + CH_3J = C_6H_5.CHJ.N{<}^{CH_3}_{ONa} = C_6H_5.\underbrace{CH.N}_{O}.CH_3 + NaJ.$$

Zu den früher von GOLDSCHMIDT (**90.** II. 660) u. auch von BECKMANN (**91.** I. 71) untersuchten Verbb. der Stickstoffäther mit Phenylcyanat teilen Vff. einige Beobachtungen mit. Hiernach scheint die Fähigkeit, sich mit Phenylcyanat zu vereinigen, allen Stickstoffäthern zuzukommen. *β-m-Nitrobenzaldoxim-N-methylätherjodnatrium*, $NO_2.C_6H_4.\underbrace{CH-N}_{O}.CH_3 + NaJ$, gelbe Tafeln, F. 180—185°, ll. in A.; *β-Benzaldoxim-N-methylätherjodnatrium*, $C_6H_5.\underbrace{CH.N}_{O}.CH_3 + NaJ$, F. 69—72°, sll. in W. und A., nl. in Bzl. u. Ä.; *β-Benzaldoxim-N-methyläther*, $C_6H_5.\underbrace{CH.N}_{O}.CH_3$, Blättchen aus Bzl. durch Lg., F. 82°, ll. in W., A., Bzl., weniger in Ä., wl. in Lg.; *N-Methyl-p-benzaldoximphenylcyanat*, $C_{15}H_{14}N_2O_2$, Nädelchen aus h. A., F. 119°, wl. in A. u. Ä.; *N-Äthyl-β-benzaldoximphenylcyanat*, $C_{16}H_{16}N_2O_2$, Nadeln aus h. A., F. 116—117°, wl. in Ä., Bzl., Lg.; *N-Äthyl-β-m-nitrobenzaldoximphenylcyanat*, $C_{16}H_{15}N_3O_4$, Nädelchen aus h. A., wl. in A., Ä., Bzl.; *N-Benzyl-β-m-nitrobenzaldoxim-Phenylcyanat*, $C_{21}H_{17}N_3O_4$, Nadeln aus h. A., F. 158—159°, wl. in k. A., Bzl., Ä., Lg. (B. **24.** 2808—17. 21/9. [14/8.] Zürich. Chem. analyt. Lab. d. Polyt.) WAGNER.

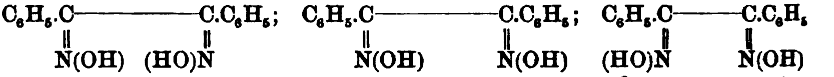
Ad. Claus, *XCIV. Zur Kenntnis der Oxime und der sogen. Stereochemie.* Unter der Annahme, dafs die beiden isomeren Benzilmonoxime, sowie die drei isomeren Benzildioxime, welche aus dem Benzil mittels Hydroxylamin erhalten werden, je miteinander die gleiche chemische Struktur hätten u. ihren chemischen Eigenschaften nach haben müfsten, begründete VICTOR MEYER auf deren chemisches Verhalten u. gegenseitige Beziehungen seine erste stereochemische Theorie als eine Erweiterung, resp. Ergänzung des VANT' HOFF-WISLICENUS'schen Theorems, welcher ersten Hypothese nach ihrer Aufgabe eine neue Hypothese: die Stereochemie des Stickstoffes (VICTOR MEYER, HANTZSCH) folgte. — Ein Beweis für die Strukturidentität der Benziloxime ist nach Vf. nicht erbracht, u. lassen sich alle, für diese Verbb. nachgewiesenen Rkk. u. Erscheinungen mindestens ebenso gut wie auf stereochemische Unterschiede auf bestimmte Strukturverschiedenheiten zurückführen. Von V. MEYER

u. K. AUWERS konstatierte Beobachtungen dienen geradezu als Stütze, daſs die Benziloxime nicht *strukturidentisch*, sondern *strukturisomer* sind. — Von den beiden *Benzilmonoximen* besitzt die *unbeständige*, bei höherer Temperatur in die γ-Verb. übergehende *α-Isomere* den höheren F. 137—138°, die beständige *γ-Isomere* den niederen F. 113—114°. Letztere kann nicht mehr in erstere zurückverwandelt werden. Bei den Acetylderivaten, resp. Benzylderivaten der beiden Benzilmonoxime sind die Schmelzpunktsbeziehungen umgekehrt, indem die unbeständigen α-Verbb. niedriger (F. 62°, resp. 94°), die beständigeren γ-Verbb. höher (F. 79°, resp. 114°) schmelzen, was nicht zu gunsten der Strukturidentität der Benzilmonoxime spricht. — Von den beiden Benzilmonoximen geht das α-Monoxim evident leichter bei Einw. eines zweiten Moleküles Hydroxylamin in das α-Dioxim (F. 237°) über, wobei sich das Beständigkeitsverhältnis umkehrt, so daſs letztere Verb. beständiger, das γ-Dioxim (F. 166°) dagegen äuſserst unbeständig ist. Dieses erklärt sich nach der HANTZSCH'schen Hypothese von der Stereochemie des Stickstoffes nicht in ganz ungezwungener Weise, wird dagegen nach der neuen Theorie VICTOR MEYER's, nach welcher die Stereochemie des Stickstoffes zunächst nur für die Hydroxylaminderivate gilt, verständlich, wie sich aus den folgenden Schematen ergiebt:



α-Monoxim γ-Monoxim γ-Dioxim.

Die dem γ-Dioxim zugeschriebene Konfiguration folgert sich jedoch nicht so ohne weiteres als selbstverständlich aus dem γ-Monoxim obiger Formel. Man sollte vielmehr erwarten, daſs beim Eintritte des zweiten Oximrestes in das γ-Monoxim das Wasserstoffatom desselben die nähere Stellung zum Phenyl (begünstigtere, beständigere Konfiguration) wählen würde, u. muſs daher die Annahme machen, daſs bei diesen Oximierungen in niederer Temperatur das ausgesprochene Bestreben besteht, die unbeständigeren Formen vor den beständigeren entstehen zu lassen. — Zu keinem günstigeren Ergebnisse führen die Betrachtungen über die Beziehungen der drei Dioxime zu einander. Diese bilden nach der stereochemischen Auffassung eine Reihe von drei, in gleichem Sinne von γ- über α- nach β- sich gradatim ändernden Konfigurationen:



γ-Dioxim (F. 165°) α-Dioxim (F. 237—238°) β-Dioxim (F. 207°),

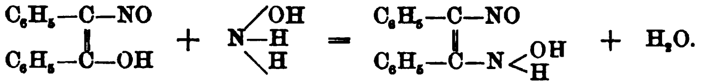
durch welche wohl die Beständigkeitsskala zum Ausdruck gebracht wird, andere Erwartungen aber, z. B. eine den stereographischen Unterschieden entsprechende Regelmäſsigkeit in den Schmelzpunkten, in der Reihenfolge der Umlagerung, in der Anhydrisierung in den Thatsachen keine Bestätigung finden. — Nach dem Vf. ist es höchst wahrscheinlich, daſs der Unterschied der beiden *Benzilmonoxime* darin liegt, daſs die α-Verb. (I) das wirkliche Monoxim des Benzils, die β-Verb. (II) dagegen der isomere Nitrosoalkohol, das Nitrosohydroxystilben ist.

I II

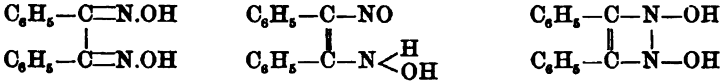
α-Monoxim γ-Monoxim.

Wie das Benzil ein Derivat des Dibenzyls ist, so erscheinen die hierher gehö-

rigen Verbb. unter der Annahme der doppelten Bindung der mittleren Kohlenstoffatome als Derivate des Stilbens. Bekannt ist die Leichtigkeit, mit welcher Dibenzylderivate in Stilbenderivate, u. umgekehrt, übergehen, u. steht demnach die Annahme doppelter Bindung der mittleren Kohlenstoffatome für gewisse Benziloxime mit ihren direkten genetischen Beziehungen zu dem Benzil nicht im Widerspruche. Das γ-Benzilmonoxim kann sich auf folgende Weise bei gewöhnlicher Temperatur weiter mit Hydroxylamin verbinden:

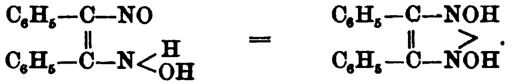


Daſs bei Einw. von HJ auf die Benzyläther der beiden Benzilmonoxime Jodbenzyl entsteht, ist kein Beweis für die Strukturgleichheit der beiden Isomeren, sondern nur dafür, daſs Sauerstoffäther vorliegen. Der Benzyläther der γ-Verbindung $C_6H_5—C—NO$ / $C_6H_5.C—O.C_7H_7$ muſs bei der Zers. mit HJ auch Jodbenzyl entstehen lassen. — Auf grund der für die Monoxime aufgestellten strukturisomeren Formeln gestalten sich die Beziehungen der drei Dioxime des Benzils folgendermaſsen. Formeln:



α-Benzildioxim — γ-Benzildioxim — β-Benzildioxim.

Es repräsentieren sich demnach nur zwei, nämlich die α- u. die β-Verb., als wirkliche Dioxime, die dritte aber, das γ-Isomere, als eine ganz andersartige Stickstoffverb., was mit den Eigenschaften derselben vollkommen übereinstimmt. Ungezwungen erklärt sich z. B. die Entstehung des beständigeren α-Dioxims aus dem unbeständigen α-Monoxim, diejenige des hervorragend unbeständigen γ-Dioxims aus dem beständigeren γ-Monoxim; ferner, warum das γ-Benzildioxim (Nitrosohydroxylamid des Stilbens) bei seiner intramolekularen Umlagerung nicht in das α-Dioxim übergeht, sondern ein neues drittes Isomere, das β-Benzildioxim, bildet:



Man versteht ferner die auſserordentlich verschiedene Neigung zur Anhydridbildung. Aus der Strukturformel des *Diacetylderivates* der *γ-Verb.* (I):

I — II

versteht man sofort, warum bei Einw. von Alkalien oder von sd. A. so leicht Anhydrisierung unter Abspaltung von zunächst Essigsäureanhydrid erfolgt, während nun das Sauerstoffatom des Nitrosorestes den Fünfring schlieſst, in welchem die Stickstoffvalenzen eine zentrale Bindung veranlassen. Die groſse Beständigkeit des so entstehenden *Diphenylfurazons* (II) ist aus der Formel klar u. ferner auch verständlich, warum aus demselben durch Wasseraufnahme nicht wieder Benzildioxim zurückgewonnen werden kann. (Jpr. [2.] **44**. 312—35. 26/9. [Aug.] Freiburg i/B. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

C. Schotten, *Über Bromisatinblau und über die Verbindungen von Mono- und*

Dibromisatin mit Piperidin. Aus dem Dipiperidylisatin entsteht nach Vf. (**91.** I. 1076) sowohl durch Wärme allein, als auch mittels Säureanhydriden sehr leicht Isatinblau, welche Farbstoffbildung unter Zusammentritt von zwei Molekülen mit einem Molekül Piperidin und durchgreifender Umsetzung von statten geht. Das behufs Aufschlusses über die Zus. und Struktur des Farbstoffs untersuchte Verhalten der Verbb. des gebromten Isatins mit dem Piperidin unter den früher eingehaltenen Bedingungen erwies sich, wie folgt: 1. Das durch Erwärmen der alkoh. Lsg. von 1 Mol. Monobromisatin und 2 Mol. Piperidin nach der Gleichung:

$$C_8H_4BrNO_2 + 2C_5H_{10}NH = C_8H_4BrNO(C_5H_{10}N)_2 + H_2O$$

gebildete Dipiperidylmonobromisatin, $C_{18}H_{24}BrN_3O$ (farblose Nadeln, swl. in A., Ä.), verhält sich gegen Säuren, Alkalien und bei erhöhter Temperatur wie die nicht gebromte Verb., so dafs beim Erwärmen desselben mit dem mehrfachen Gewicht Essigsäureanhydrid die Masse sich sofort blau färbt und nach Zusatz von W. das Bromisatinblau mit 48,81% C, 3,75% H, 29,30 Br, 7,73% N, 10,11% O (mikrokrystallinisches, dichroitisches Pulver, im reflektierten Licht kupferrot, im durchfallenden Licht tief königsblau, Verhalten zu Lösungsmitteln etc. wie Isatinblau) ausgeschieden wird. Die Verhältnisse von Brom zu Stickstoff ergeben von neuem, dafs bei der Farbstoffbildung 2 Mol. Isatin, bezw. Bromisatin mit 1 Mol. Piperidin zusammengetreten sind; die übrigen Zahlen entsprechen aber einem derartigen Vorgang nicht, da sich für Kohlenstoff 22 statt 21 Atome auf je 2 Atome Brom, bezw. 3 Atome Stickstoff ergeben. Der Farbstoff enthält mehr Sauerstoff u. mehr Wasserstoff, aber weniger Kohlenstoff und weniger Stickstoff, als eine Verb. der Formel $C_{21}H_{15}Br_2N_3O_2$ verlangt. — Dibromisatin vereinigt sich nur mit einem Molekül Piperidin, und zwar ohne Austritt von W. zu Piperidindibromisatin (Dibromisatinsäurepiperidid), $C_6H_2Br_2(NH_2)(CO.CO.NC_5H_{10})$ (F. 152°, schm. ohne Blaufärbung zu einer braunen Fl., schwach gelbe Prismen aus absolutem A., wl. in A., ziemlich ll. in Ä., unl. in W.). Dasselbe wird durch Kochen mit wss. verd. Mineralsäuren, Laugen, Eg. und Essigsäureanhydrid nicht verändert, zerfällt dagegen beim Erhitzen mit einem Gemisch von Eg. und Salzsäure unter Abscheidung von sehr wahrscheinlich Dibromisatin. Wegen der vom Dipiperidylisatin verschiedenen Zus. des Piperidindibromisatins konnte die Frage nicht entschieden werden, ob beim weiteren Eintritt von Brom in den Benzolkern die Farbstoffbildung unmöglich gemacht wird. (B. **24.** 2604—7. 21/9. [5/8.] Berlin. Chem. Abtlg. des physiolog. Inst.) Wachter.

G. Clautriau, *Über das hygroskopische Verhalten von Campher und Thymol.* Aus physiologischen Unterss. über die Reizbarkeit eines Pilzes schlofs L. Errera, dafs gewöhnlicher Campher eine bedeutende, Thymol dagegen eine kaum merkliche Hygroskopizität besitzt, was durch die vom Vf. ausgeführten Wägungen bestätigt wurde. Es wurden 10 g Campher (Japancampher), bezw. Thymol in Pulverform zuerst über konz. Schwefelsäure in mit Campher, bezw. Thymoldampf gesättigten Glasbehältern getrocknet u. gewogen, hierauf in beiden Gefäfsen die Schwefelsäure durch campher-, bezw. thymolhaltiges Wasser ersetzt und die Menge absorbierter Feuchtigkeit durch Wägung festgestellt. Zur Kontrolle wurden die beiden Rezipienten zunächst wieder in den trockenen und dann in den mit Wasserdampf gesättigten Raum gebracht. Nach diesen Verss. zieht Thymol nur ganz unbedeutende Feuchtigkeitsmengen an und kann nicht als hygroskopisch gelten; Campher dagegen hatte 0,022 g, bezw. 0,032 g Wasserdampf absorbiert, welche Absorption einfach physikalischer Natur sein mufs, da Campher die kondensierte Feuchtigkeit leicht wieder abgiebt. Bei der Hygroskopizität sollte man Gröfse und Intensität der Wirkung unterscheiden, da z. B. trockener Campher im ganzen keine sehr grofsen Mengen W. absorbiert, dagegen mit einer solchen Kraft, dafs er selbst bei Ggw. von nur wenig Feuchtigkeit an Gewicht zunimmt. (B. **24.** 2612—14. 21/9. [21/6.].) Wachter.

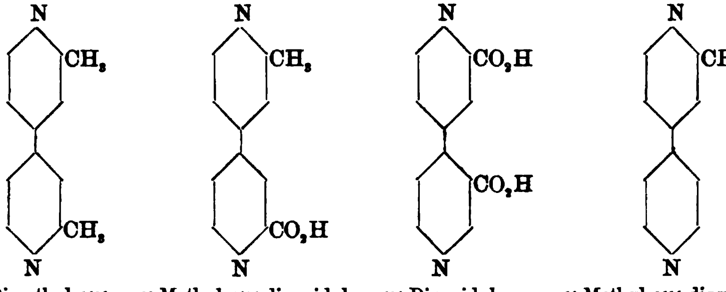
Ossian Aschan, *Über die in dem Erdöl aus Baku vorkommenden Säuren mit niedrigem Kohlenstoffgehalt.* (II. vgl. I. **90.** I. 898.) Vf. beschrieb früher Hexanaphtencarbonsäure u. giebt jetzt Mitteilung über Heptanaphten- u. Oktonaphtencarbonsäure. *Heptanaphtencarbonsäure,* $C_8H_{14}O_2$, schon von MARKOWNIKOFF erhalten, Öl, $D^0{}_0$. 0,9982; $D^{20}{}_{20}$. 0,9830; $D^{15}{}_{14}$. 0,9855, $n = 1{,}4486$, daraus findet man $\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d} =$ 38,7, während unter Zugrundelegung der CONRADY'schen Zahlen (**89.** I. 662) 38,7 berechnet ist. Hieraus geht hervor, dafs die Säure eine ringförmige, völlig hydrierte Kohlenstoffkette enthält. Methylester, $C_9H_{16}O_2$, fl., K. 190—192°, $D^{18}{}_{18}$. 0,9357; $C_7H_{13}COOK$, sll. in A. u. W; $C_7H_{13}.COONa$, Ndln.; $(C_7H_{13}.COO)_2Ca$, Nadeln, die wss. Lösung trübt sich beim Erh.; $(C_7H_{13}.COO)_2Ba$, Blätter; $C_7H_{13}COOAg$ käsiger Nd., l. in sd. W. u. A.; Chlorid, $C_7H_{13}COCl$, fl., K. 193—195°; Amid, $C_7H_{13}.CO.NH_2$, Platten oder Nadeln aus Ä.-Lg., F. 133°, K. etwa 250°; Nitril, $C_7H_{13}.CN$, K. 199 bis 201° (c), n_D 1,4452; *Heptanaphtenamin,* $C_7H_{13}.NH_2$, aus dem Amid durch Br in alkal. Lsgg., fl., K. 151—153° (c) starke Base, $C_7H_{13}.NH_2.HCl$, Blätter sll. in A. u. W., $(C_7H_{15}N)_2H_2PtCl_6$, goldglänzende Blätter, nl. in sd. W. u. A., ll. in verd. Salzsäure, eine Überführung in den KW-stoff C_7H_{14} war nicht möglich. *Oktonaphtencarbonsäure,* $C_9H_{16}O_2$, $D^0{}_0$. 0,9893, $D^{20}{}_{20}$. 0,9795, $n = 1{,}453$, daraus Molekularbrechungsvermögen 43,0 statt berechnet 43,4; Methylester, $C_{10}H_{18}O_2$, K. 211—213° (c), $D^{18.4}{}_{18.4}$. 0,9352°; $C_8H_{15}.COOAg$, käsiger Nd., $(C_8H_{15}.COO)_2Ba$, sll. in A., Chlorid, $C_8H_{15}COCl$, K. 206—208°.

Dafs die Naphtencarbonsäuren wirklich von den ringförmig gebundenen völlig hydrierten Naphtenen sich ableiten, hat Vf. so bewiesen. Er reduzierte die Heptanaphtencarbonsäure mit P und HJ zum KW-stoff C_8H_{16}, dem *Oktonaphten,* welches in jeder Weise mit dem Oktonaphten MARKOWNIKOFF's übereinstimmte, auch die Oxydation zu Trinitro-m-xylol gelang.

Über die ZALOZIECKI'schen Formeln (**91.** I. 153) urteilt Vf., dafs sie zwar schön aussehen, aber jeder Berechtig. entbehren. (B. **24.** 2710—24. 21/9. [12/8.].) WAGNER.

A. Heuser u. **C. Stöhr,** *II. Über methylierte Dipyridyle.* (2. Abhandl.). Das in der ersten Abhandlung (**90.** II. 881) von den Vffn. beschriebene, durch Behandeln von α-Methylpyridin mit metallischem Natrium erhaltene αα-Dimethyldipyridyl (I) kann auch so isoliert werden, dafs die durch W. abgeschiedene Base mit Ä. aufgenommen, die äth. Lsg. über festem Kali getrocknet, der Ä. abdestilliert, der Rück-

I II III IV



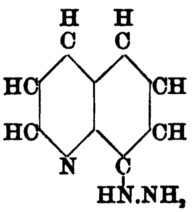
αα-Dimethyl-γγ-dipyridyl. α-Methyl-γγ-dipyridyl-α-carbonsäure γγ-Dipyridyl-αα-dicarbonsäure. α-Methyl-γγ-dipyridyl.

stand in absolutem A. gelöst u. aus dieser Lsg. das Dipicolyl durch gasförmige Salzsäure als Chlorhydrat gewonnen wird. Die zur Aufklärung der Konstitution der Base durchgeführte Oxydation mit Permanganat (5 g Dipicolyl, 12 g $KMnO_4$ und 1200 g W.) verlief so, dafs bei dem Dimethyldipyridyl zuerst die eine, dann auch die

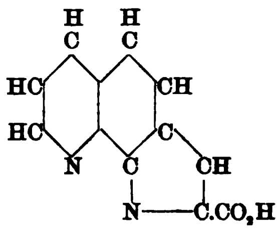
andere der beiden Seitenketten in Carboxyl verwandelt werden, so dafs zunächst die *α-Methyldipyridyl-α-carbonsäure* (II) $(CH_3)^α.C_5H_3N—C_5H_3N(CO_2H)^α + 5H_2O$ (s. **90**. II. 881, ll. in h. W., wl. in k. W., wird beim Erhitzen mit Eg. auf 180° in CO_2 u. *Monomethyldipyridyl* (IV) zersetzt) u. dann die *Dipyridyl-αα-dicarbonsäure* (III) $(HO.CO)^α—C_5H_3N—C_5H_3N—(CO_2H)^α$ (F. 247,5°, farblose Nadeln aus der ammoniakalischen Lsg. mittels HNO_3, swl. in W. u. A.) resultiert. Letztere wird schliefslich durch weitere Oxydation in *Lutidinsäure (αγ-Pyridindicarbonsäure)*, $C_5H_3N(CO_2H)^α(CO_2H)^γ + H_2O$ (wasserfrei, F. 232—233° unter Gasentwickelung; farblose Nadeln aus W., mit Eisensulfat goldgelbe Färbung) verwandelt. Es ergeben sich sonach für obige Base u. ihre Derivate vorstehende Formeln. (Jpr. [2.] **44**. 404—10. 26/9. [Aug.] Kiel. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

S. F. Dufton, *o-Chinolinhydrazin*. Das nach der Vorschrift von CLAUS und KRAMER dargestellte o-Nitrochinolin wurde durch $SnCl_2$ zu dem o-Amidochinolin, K_{20}. 271°, reduziert, welches diazotiert u. durch Behandlung mit $SnCl_2$ in das *o-Chinolinhydrazin* (I) verwandelt wurde; dasselbe bildet schwachgelbe, dünne, lange Nadeln vom F. 64°. Durch Versetzen der wss. Lsg. des Chlorhydrates mit Kaliumcyanat entsteht *o-Chinolinsemicarbazid*, $C_9NH_6.NH.NH.CONH_2$, weifse, bei 235° unter Zers. schm. Blättchen. Mit Pyruvinsäure bildet das Hydrazinchlorhydrat das

I



II



Pyruvinsäurehydrazon, $C_9NH_6.NH.N:C<{}^{CH_3}_{CO_2H}$, eine hellgelbe, in W. unl. Substanz vom F. 174°, die saure u. basische Eigenschaften besitzt. Dieselbe zerfällt bei Behandlung mit konz. HCl nicht in ihre Komponenten, sondern es entsteht *Indolcarbonsäure* (II), farblose, in W. wl., in A. zl. Nadeln, die bei 286° unter Zers. schm. (JCh. **59**. 756—59. Cambridge.) BODLÄNDER.

Zd. H. Skraup, *Einwirkung von Jodwasserstoff auf Chinaalkaloide*. Die Arbeit von LIPPMANN und FLEISSNER (**91**. II. 818) giebt Vf. Veranlassung, seinerseits die Resultate seiner Unters. über das Verhalten der bekannteren vier Chinaalkaloide gegen HJ mitzuteilen. Chinin, Chinidin, Cinchonidin und Cinchonin in konz. HJ gelöst, gehen langsam bei gewöhnlicher Temperatur, rascher bei Wasserbadwärme in gelb bis orangerot gefärbte Verbb. über, welche durch Vereinigung von ein Mol. Base mit drei Mol. HJ entstanden sind. Chinin und Chinidin spalten unter Umständen auch noch Methyl ab und es entstehen dann in Kalilauge l. Verbb. der Formel $C_{19}H_{22}N_2O_2(HJ)_3$. Alle die erwähnten Substanzen krystallisieren sehr gut und sind in W. fast unl., in absolutem A. wl., in verd. A. leichter l. Die aus den isomeren Alkaloiden entstehenden Prodd. gleicher Zus. sind in Ansehen, Löslichkeit und durch ihren F. bestimmt verschieden. Die empirische Zus. dieser Additionsprodd. ist ganz so, wie man sie nach den bisherigen Unterss. von KÖNIG, ZORN und dem Vf. über die Einw. von HCl und HBr auf Chinabasen erwarten konnte. Dagegen ist ihre chemische Natur in einigen Fällen anders, als zu vermuten war. Zwar spalten die Verbb. $C_{20}H_{24}N_2O_2(HJ)_3$ und $C_{19}H_{22}N_2O(HJ)_3$, die aus Chinin und Cinchonidin entstehen, mit Alkalien zwei Mol. HJ ab und liefern Basen $C_{20}H_{25}N_2O_2J$,

bez. $C_{18}H_{28}N_2OJ$, die in ihrer Zus. ganz analog jenen sind, die aus den bisher beschriebenen Additionsprodd. der Chinaalkaloide mit HCl und HBr dargestellt wurden. Die isomeren Verbb. $C_{20}H_{24}N_2O_2(HJ)_2$ und $C_{18}H_{22}N_2O(HJ)_2$ aus Chinin und Cinchonin werden aber auch durch überschüssiges Alkali nur derart zers., daſs ein Mol. HJ austritt, und die Basen der Formel $C_{20}H_{26}N_2O_2J_2$ und $C_{18}H_{24}N_2OJ_2$ entstehen, welche so gut wie nicht gefärbt sind und auch nach ihrem sonstigen Verhalten Perjodide bestimmt nicht, also gewiſs auch Jodwasserstoffadditionsprodd. sind. Ganz analog verhalten sich die aus Chinin und Chinidin entstehenden, in Kalilauge l. Verbb. $C_{19}H_{22}N_2O_2(HJ)_2$; die aus ersterem spaltet zwei, die aus letzterem wieder bloſs ein Mol. Säure ab. Nicht uninteressant ist, daſs die Alkaloide, welche das zirkularpolarisierte Licht im gleichen Sinne drehen, das gleiche Sättigungsvermögen zeigen. Nicht unerwähnt darf ferner bleiben, daſs auch das Chinin, wenngleich viel schwieriger wie das Chinidin, auch noch ein zweites Mol. HJ additionell aufnehmen kann, wenn es mit HJ, D. 1,96, und in groſsem Überschusse erwärmt wird. Die unter Methylabspaltung jetzt entstehende Verb. $C_{19}H_{22}N_2O_2(HJ)_2$ giebt mit Alkalien zers. aber immer ein Gemisch der Basen $C_{19}H_{24}N_2O_2J_2$ und $C_{19}H_{23}N_2O_2J_2$. Chinidin dafür giebt mit sehr konz. HJ keine anderen Prodd. als mit der verd.

Ein Austausch des addierten Jods gegen andere Atomgruppen war nicht durchführbar. Alle Verss. mit Ätzalkalien, Na-Äthylat, Na-Malonsäureester, Anilin, Silberbenzoat und Nitrat etc. verliefen derart, daſs sowohl aus den ein, als den zwei Jod enthaltenden Basen der additionelle HJ wieder abgespalten wurde. Dieser Wiederaustritt verläuft aber nicht immer in der gleichen Richtung. Die Base $C_{19}H_{24}N_2OJ_2$ aus Cinchonin gab mit Silbernitrat fast ausschlieſslich, mit Na-Alkoholat überwiegend neugebildetes Cinchonin. Bei der letzteren Rk. entstand in kleinerer Menge eine in Ä. ll. Base, die bisher nicht krystallisieren wollte, vielleicht aber doch Isocinchonin ist. Die Chinidinverb. $C_{20}H_{26}N_2O_2J_2$ dagegen giebt bei gleicher Behandlung nicht die ursprüngliche Base, sondern eine isomere Verb., die zwar verschiedene wl., aber durchweg schwierig krystallisierende Salze liefert. Die isomere Chininverb. verhält sich im ganzen ganz ähnlich, regeneriert aber doch immer auch etwas Chinin. Ebenso erhält man aus der in Kalilauge l. Chininverb. nicht, wie möglicherweise der Fall sein konnte, Cupreïn, sondern eine isomere Base.

Wahrscheinlich liegt in den jodhaltigen freien Basen eine Reduktion des Chinolinkernes nicht vor. Chinolin u. p-Chinanisol (Methyläther des p-Oxychinolins) wurden auch von HJ, D. 1,96, nicht im geringsten verändert; das letztere spaltet lediglich Methyl ab. Ebenso haben Chitenin und Cinchotenin, die bei der Oxydation von Chinin u. Cinchonin mit Permanganat entstehenden Basen, keinerlei Fähigkeit, HJ zu addieren, u. deshalb ist die Annahme gerechtfertigt, daſs die Addition in allen Fällen bei der sog. zweiten Hälfte der Chinaalkaloide erfolgt. Giebt man aber diese zu, dann kann man in dieser Hälfte einen hydrierten Chinolinring nicht annehmen, denn selbst für den noch immer hypothetischen Fall, daſs der bisher noch nicht genau beschriebene Sauerstoff als Hydroxyl gebunden sei, berechnet sich in jenem höchstens eine Doppelbindung, und eine Addition von 2 Mol. HJ wäre nur bei einer Sprengung des Chinolinringes möglich, gegen welche schon der Umstand spricht, daſs die Anlagerung von HJ schon bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt. (MCh. **12.** 431—34. Juli. Graz. Chem. Inst. d. Univ.) SACHSSE.

William Thomson u. **Frederick Lewis**, *Über die Einwirkung verschiedener Metalle, Metallsalze, Säuren und oxydierender Substanzen auf Kautschuk.* Für die Versuche wurde eine dünne Schicht Kautschuk auf Papier gebracht und kalt durch eine Mischung von Chlorschwefel u. CS_2 vulkanisiert. Die mechanische Prüfung der mit verschiedenen Körpern behandelten Blättchen mit den Fingern ergab, wie weit die Elastizität des Kautschuks gelitten hatte. Nach zehntägiger Berührung mit den

Feilspänen verschiedener *Metalle* bei 60° C. ergab sich, das durch *Kupfer* der Kautschuk ganz verdorben worden war, weit weniger durch Pt, Pd, Al u. Pb in der angegebenen Reihenfolge, gar nicht durch Mg, Zn, Cd, Co, Ni, Fe, Cr, Sn, As, Sb, Bi, Ag, Au. Von *Metallverbindungen* übten eine zerstörende Wirkung alle Kupfersalze, ferner AsJ_3, $AgNO_3$, $Sr(ClO_3)_2$, VCl_3, MnO_2, $BiCl_3$, stark schädigend wirkten $Fe(NO_3)_2$, $NaNO_2$, Urannitrat, Ammoniumvanadat, minder stark $PbCrO_4$, $FeSO_4$, $Zn(C_2H_3O_2)_2$, $ZnCl_2$, SnO_2, $SnCl_4$, CrO_3, Bleiborat, während folgende Stoffe ohne Wirkung blieben: $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl, $(NH_4)_2CO_3$, K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$, KCN, $KC_2H_3O_2$, K_2CO_3, $KClO_3$, KJ, KNO_3, K_2SO_4, Na_2SO_4, Na_2SO_3, NaCl, Na_2CO_3, Li_2CO_3, LiCl, Lithiumsalicylat, RbCl, $Ba(NO_3)_2$, $BaCl_2$, MgO, $MgSO_4$, $MgCl_2$, $CaCO_3$, $CaCl_2$, $SrCl_2$, $Sr(C_2H_3O_2)$, $Al_2(SO_4)_3$, $AlCl_3$, $ZnCrO_4$, $Zn(NO_3)_2$, ZnO, $ZnSO_4$, $FeCl_3$, $Fe(C_2H_3O_2)_2$, $MnCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $Ni(NO_3)_2$, TlCl, $HgCl_2$, HgJ_2, As_2O_3, As_2O_5, $Bi(NO_3)_3$, Bi_2O_3, $CdBr_2$, $CdCl_2$, CdJ_2, $Cd(NO_3)_2$, $CdSO_4$, $PbCl_2$, PbC_2O_4, $SnCl_2$, SnO, $PdCl_2$, $AuCl_3$.

Am stärksten verderblich sind die Kupfersalze und eine neun Tage auf 60° C. erhitzte Probe Kautschuk, von der ein Quadratfuſs mit nur 0,038 Gran (0,246 mg) CuO als Sulfat bestrichen war, war vollständig brüchig, während eine von Kupfer freie Kontrollprobe unverändert geblieben war. Mehrere, 15—16 Jahre aufbewahrte Proben verschiedener mit Kautschuk imprägnierter Stoffe, die sich ohne zu verderben erhalten hatten, enthielten kein Kupfer, während eine Probe, in der nur eine Spur Kupfer aufgefunden war, ganz hart geworden war. Bei einer Reihe von Stoffen, die mit Kautschuk imprägniert u. einige Zeit auf 60° erwärmt worden waren, zeigte sich eine der Menge des in den Stoffen enthaltenen Kupfers annähernd proportionale Vermehrung der Brüchigkeit. Bei Ggw. wie bei Abwesenheit öliger u. fettiger Substanzen wirken Spuren von Kupfer gleich zerstörend ein.

Da auch Manganoxyd wiewohl in geringerem Grade Kautschuk verdirbt, muſs man bei der Untersuchung von Lampenruſs oder Knochenkohle, die zum Färben wasserdichter Stoffe verwendet werden, prüfen, ob dieselben von Mangan frei sind. Die Stoffe, welche Oxyde des Chroms enthalten, sind dagegen nicht so ungeeignet zur Imprägnierung mit Kautschuk, als vielfach angenommen wird. Auch freie Säuren sind nicht schädlich für Kautschuk mit Ausnahme von HNO_3 in gröſseren Mengen. Wasserstoffsuperoxyd greift den Kautschuk nicht an. Eine schlechte Einwirkung zu starken Knetens auf die Haltbarkeit des Kautschuks konnte nicht konstatiert werden.

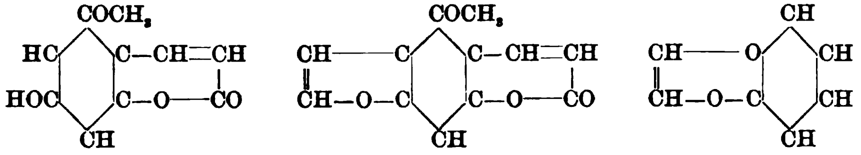
Behandelt man ein kalt vulkanisiertes Stück Kautschuk mit AsJ_3-Lsg., so setzt das mit dem Kautschuk verbundene Chlor Jod in Freiheit u. erzeugt dunkle Flecken; nicht oder warm, d. h. ohne Chlorschwefel, vulkanisierter Kautschuk dagegen zeigt diese Erscheinung nicht, u. man kann dieselbe zur Prüfung benutzen, ob ein Stück Kautschuk kalt oder warm vulkanisiert ist. (Proc. of the Manch. Lit. and Philos. Soc. [4.] **4.** 1890—91; ChN. **64.** 169—73.) Bodländer.

C. Pomeranz, *Bergapten.* Mit diesem Namen bezeichnet Vf. das Stearopten des äther. Öles der Fruchtschalen von Citrus Bergamia, das sog. Bergamottöl; dasselbe stellt zarte, weiſse, seidenglänzende Nadeln dar, die geschmacklos und bei gewöhnlicher Temperatur auch geruchlos sind, beim Erhitzen jedoch aromatisch riechende Dämpfe entwickeln, die Substanz schm. bei 188° und sublimiert auch bereits bei dieser Temperatur. Formel (nach Analyse u. kryoskopischer Methode) $C_{12}H_8O_4$. Gegen Reagenzien ist das Bergapten ziemlich beständig, indes spalten Chlorwasserstoff-, bez. Jodwasserstoffsäure unter Umständen Chlor-, bez. Jodmethyl ab. Eine Methoxylbestimmung ergab Werte, die auf die Formel $C_{11}H_5O_3(OCH_3)$ stimmten. Bei Behandlung des Bergaptens mit Jodmethyl und Kali in methylalkohol. Lsg. erhält man einen in mikr. Prismen krystallisierenden bei 52° schm. Körper $C_{14}H_{14}O_5$ und einen ebenfalls krystallinischen, bei 138° schm. Körper $C_{13}H_{12}O_5$, letzterer ist die *Methylbergaptensäure,* während $C_{14}H_{14}O_5$ der Methylester dieser Säure ist, wie sich

aus der Zus. und der Verseifung ergiebt, wobei man die Säure (F. 138°) erhält. Bei gleicher Einw. von Jodäthyl und Kali auf Bergapten erhält man die *Äthylbergaptensäure* $C_{14}H_{14}O_5$ in bei 142° schm. Prismen.

Methyl- und Äthylbergaptensäure leiten sich vom Bergapten durch Addition der Elemente des Methyl-, resp. Äthylalkohols ab. Das Bergapten $C_{12}H_8O_4$ ist somit das innere Anhydrid einer einbasischen Oxysäure, $C_{12}H_{10}O_5 = C_{11}H_8O_2{<}^{OH}_{COOH}$, welche Vf. Bergaptensäure nennt, welche aber nur in alkal. Lsg. besteht und nach Abscheidung aus dieser unter Abspaltung von W. in ihr Anhydrid, $C_{11}H_8O_2{<}^{O}_{CO}$, das Bergapten, übergeht. Genau ebenso wie das Bergapten verhalten sich aber Cumarin, und von den Oxycumarinen diejenigen, deren Phenolwasserstoff durch Alkylgruppen ersetzt ist. Es war also naheliegend, das Bergapten ebenfalls für einen cumarinartigen Körper anzusehen und Vf. stellte sich daher die Frage, von welchem Phenol sich dasselbe ableite. Bei Einw. von schm. Kali erhielt Vf. Phloroglucin, $C_6H_3(OH)_3$, und es ergiebt sich daraus mit grofser Wahrscheinlichkeit, dafs das Bergapten ein Derivat des vom Phloroglucin sich ableitenden Dioxycumarins $C_9H_6O_4$ ist. Da ferner das Bergapten durch Kochen mit alkoh. Kali nicht verseift wird, dagegen eine durch Halogenwasserstoffsäuren leicht abspaltbare Methylgruppe enthält, so ist eins der drei am Benzolkerne befindlichen O-Atome des dem Bergapten zu Grunde liegenden Dioxycumarins an Methyl gebunden. Vergleicht man nun die Formel des Methyldioxycumarins, $C_{10}H_8O_4$, mit der des Bergaptens, $C_{12}H_8O_4$, und zieht gleichzeitig in Betracht, dafs von den vier O-Atomen im Mol. des letzteren zwei zur Bildes Cumarinringes dienen, das dritte an Methyl gebunden ist und das vierte am Benzolkern befindliche O-Atom nicht als Hydroxyl darin enthalten sein kann, weil das Bergapten in k. Kalilauge unl. ist u. kein Acetylderivat mit Essigsäureanhydrid liefert, so bleibt für die restierenden zwei C-Atome keine andere Anordnung übrig, als wie sie sich aus dem folgenden Schema II ergiebt, während I das Schema für das Methyldioxycumarin bedeutet.

I II III



Ein Körper von ähnlicher Struktur ist das Cumaron C_8H_6O (III). Das Bergapten wäre somit der Methyläther eines Oxycumarins, das sich vom Cumaron ableitet. Das Cumaron addiert leicht zwei Bromatome und giebt das Cumarondibromid. Die Cumarine nehmen ebenfalls zwei Bromatome auf, spalten aber leicht HBr ab und verwandeln sich in die in der Seitenkette bromierten Monobromcumarine. Beim Behandeln mit Na-Amalgam nehmen die Alkylcumarinsäuren zwei H-Atome auf, in die Hydrosäuren übergehend, das Cumaron wird dagegen von Na-Amalgam nicht angegriffen. Es war zu erwarten, dafs das Bergapten, welches gleichzeitig ein Cumarin u. ein Cumaron darstellt, die Eigenschaften beider Körper in sich vereinigen werde. Der Vers. hat diese Erwartung bestätigt. Vf. erhielt durch Einw. von Brom ein *Monobrombergaptendibromid*, $C_{12}H_7O_4Br_3$, das aus dem Bergapten, welches zwei doppelte Bindungen in den Seitenketten besitzt, durch Addition von vier Br-Atomen u. nachherige Abspaltung eines Mol. HBr entstanden war, und durch Einw. von Na-Amalgam auf Methylbergaptensäure eine *Methylhydrobergaptensäure*, $C_{13}H_{14}O_5$. (MCh. **12**. 379—92. Juli. Wien. Chem. Lab. von LIEBEN.) SACHSSE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Hittcher, *Mitteilungen aus der Versuchsmolkerei für Ost- und Westpreufsen zu Kleinhof-Tapiau über den Butterseparator.* Der Butterseparator besorgt sowohl die Trennung der Milch in Rahm u. Magermilch, als auch die Ausscheidung der Butter aus dem Rahm, nachdem letzterer durch den Kühler des Apparates abgekühlt worden ist. Auch ist dem Separator zur event .Benutzung ein Pasteurisierapparat beigegeben. Die zuerst gewonnene Buttermilch kann, da sie sehr fettreich ist, noch einmal im Apparate auf Butter verarbeitet werden. Die mit dem Separator gewonnene Butter besafs im Mittel von 14 Unterss. einen Wassergehalt von 15,466% (Schwankungen von 13,105—18,36%). In vier Fällen wurden Gesamtanalysen der fertigen Butter ausgeführt u. dabei erhalten:

Wassergehalt	Fett	Proteïn	NaCl u. Asche	Milchzucker
13,105—16,219%	79,92—83,52%	1,004—1,242%	1,59—1,90%	0,708—0,894%
Mittel: 14,874%	81,498%	1,142%	1,717%	0,769%.

Sämtliche 45, teils mit Morgen-, teils mit Abendmilch angestellten Versuche ergaben, dafs durchschnittlich pro Stunde 397 kg Milch verarbeitet wurden u. der Ausbuterungsgrad 84,9% betrug. Zur Herstellung eines Kilogrammes handelsfertiger Butter wurden 27,96 l Milch gebraucht. Bei Abendmilch wurden aus 26,96 l Milch 1 kg Butter gewonnen, während die nämliche Buttermenge aus 29,30 l Morgenmilch resultierte. Die Temperatur, welche die Butter bei ihrem Austritte aus dem Butterfasse aufwies, stand zu dem Wassergehalte der fertigen Butter in keiner deutlich ersichtlichen Beziehung. Ebenso scheint es bezüglich dieses Punktes gleichgültig zu sein, ob der Rahm pasteurisiert wird oder nicht u. ob man Morgen- oder Abendmilch verbuttert. (MZ. **20**. 719—21. 731—35.) PROSKAUER.

M. Herter, *Die zweckmäfsige Verwendung des minderwertigen Fleisches.* Verf. thut dar, wie verschiedenartig an den verschiedenen Orten die Fleischschau u. die Verwertung des beanstandeten Fleisches ausgeübt wird, wie dieselbe keineswegs in allen Fällen der heutigen Kenntnis der Tierkrankheiten u. ihrer Übertragungsfähigkeit auf den Menschen entspricht, u. fordert daher die Aufstellung allgemein gültiger Grundsätze, nach denen man bei der Verwertung des minderwertigen Fleisches zu verfahren hat. Er klassifiziert das Fleisch: 1. In ganz gesunde Ware, welche ohne weitere Beschränkung dem freien Verkehre zu überlassen ist; dahin gehören auch die Tiere, welche, an äufseren Verletzungen örtlich leidend, nach Entfernung des kranken Teiles diesem Zwecke entsprechen. Selbst ganz mageres Fleisch ist dahin zu rechnen, sofern es einem gesunden Tiere entstammt, denn ebenso gut könne man anderenfalls auch zu fettes Fleisch als minderwertig bezeichnen. — 2. In Fleisch, welches im rohen Zustande sanitäre Bedenken, wenn auch nur allergeringster Art, erregt, gut durch gekocht aberein gesundes u. brauchbares Nahrungsmittel ist. Hierher gehört finniges u. in gewissem Grade tuberkulöses Fleisch. Ob stark finnigem und tuberkulösem Fleische jede Ansteckungsgefahr durch Kochen mit mindestens ebenso grofser Sicherheit genommen werden kann, wie durch die mikroskopische Fleischschau, mufs noch besonders festgestellt werden. Jeder Schlachthof ist demnach mit einem geeigneten Kochapparate zu versehen. 3. Fleisch, das sich überhaupt nicht zur menschlichen Nahrung eignet, weil es sich durch allgemeine Krankheiten in einem Zustande der Zersetzung befindet u. Ekel zu erregen geeignet ist. Die dicht mit gallertartigen u. verkapselten Finnen durchsetzten Körperteile der Schweine würden demnach auch zu verwerfen sein. Dieses Fleisch mufs einer Behandlung unterworfen

werden, welche es nur zu technischer Benutzung verwertbar macht; selbst als Hundefutter ist es aus sanitären Gründen und aus Gründen der Kontrolle auszuschließen. (MZ. **20.** 743—45. 755—56. Burschen.) Proskauer.

Raoult Pictet u. **Th. Weyl**, *Über die Herstellung von Dauermilch mit dem Apparate der Herren Neuhaus, Gronwald und Oehlmann.* Die Verss. wurden mit frisch gemolkener Milch, welcher pathogene Bakterien, Heu u. Stroh u. Fäces von Pferden zugesetzt war, ausgeführt. Der erste Versuch ergab, daſs durch Behandlung der Milch nach den Angaben von Neuhaus, Gronwald u. Oehlmann (Vorsterilisation während 15 Min., Hauptsterilisation während 30 Min.) eine Milch erhalten wird, welche fast frei von Aëroben ist, dagegen noch Anaëroben enthält. Milzbrand u. Tetanus werden sicher getötet, auch die Keime aus Erde, Fäces, Heu u. Stroh sterben meist ab. Die Vorsterilisation erwies sich nach weiteren Verss. entbehrlich. Frische Milch wird bereits durch $^1/_2$ stünd. Sterilisation im Apparate in Dauermilch verwandelt, wobei es gleichgültig ist, ob der Apparat ganz oder nur teilweise gefüllt wird. Die im Apparate sterilisierte Milch enthielt stets Anaëroben, welche aber nur dann ein praktisches Interesse hätten, wenn dieselben für den Menschen pathogen wären. Bei der Vorsterilisation wurden am Thermometer, welcher oben im Apparate angebracht war, 84—90° erreicht, während das untere Thermometer 67—88,7° zeigte. Bei der Hauptsterilisation waren oben Temperaturen von 85—102,9°, unten von 88 bis 102,9°. (Bkl. **28.** 1009—11. 12/10. [Juni.] Berlin.) Proskauer.

Mineralogische und geologische Chemie.

Giovanni Giorgis, *Analyse eines Quarzsandes vom Monte Soratte.* Mikroskopisch läſst sich in dem Sande nur noch etwas Kalifeldspat und sehr wenig Glimmer nachweisen. Vf. hat diesen Sand analysiert u. 93,5% SiO_2 gefunden, 12,65% SiO_2 sind in gebundener Form vorhanden, so daſs 80,85% auf Quanzsand kommen. (Gz. **21.** II. 514—15. 20/8. Rom. Chem. Inst. d. Univ.) Sachsse.

E. Hussak, *Über kubischen Pyrop u. mikroskopische Diamanten aus diamantenführenden Sanden Brasiliens.* In Aqua suja, nahe der altbekannten Diamantfundstätte Bagagem (Minas Geraës) wurde ein neues Diamantsandlager entdeckt, dessen gewaschenen, d. h. von leichteren Bestandteilen, wie Quarz, Feldspat, Glimmer befreiten Sand Vf. genauer untersuchte u. darin fand: Magnetit, Pyrit, Limonit, Granat, Staurolith in zentimetergroſsen Krystallen, Rutilprismen, groſse Anatase, Titaneisen; an Gesteinsbruchstücken: Itacolumit, Muskovitschiefer mit Staurolith, Granit, Augitporphyrit, Sandstein. Die Granaten sind teils Ikositetraeder eines an Quarzeinschlüssen reichen gemeinen Granates, wie er in den staurolithführenden Glimmerschiefern auftritt, teils einfache, scharf begrenzte Würfel von Pyrop, selten mit Oktaeder kombiniert. (D. 3,693; Chromreaktion.) In einer anderen noch nicht gewaschenen Sandprobe, die von Mte. Veneno, nahe Lençoës (Chapoda, Bahia) entstammt u. von Gesteinsgeröllen nur Itacolumitstücke führt, also einen unvermischten Ursprung bekundet, wurde hauptsächlich Quarz, Limonit u. Turmalin festgestellt, in den feinern u. feinsten Waschrückständen aber noch häufig: Rutilnadeln, Anataspseudomorphosen, Magnetit, Ilmenit, Zirkon u. mikroskopische Diamanten gefunden. Letztere sind Oktaeder mit eingekerbten Kanten u. dreieckigen Ätzhügeln. Der Diamant vom Mte. Veneno stammt unleugbar aus dem Itacolumit, worin er auch makroskopisch vom Vf. gesehen wurde, ist doch auch wohl nur in diesem unzweifelhaft klastischem Gesteine auf sekundärer Lagerstätte. (Ann. d. k. k. Hofmuseum **6.** 113—15. Wien. 1891.) Sauer.

M. Tscherne, *Bleiniere nach Bournonit von Litica in Bosnien.* Die unters einem Schurfloche entnommenen Stücke scheinen den eisernen Hut eines Bleikupferganges zu bilden, sie bestehen aus Limonit, silberhaltigem Bleiglanz mit Kupfer- u. Antimonverbindungen. Die Bleiniere stellt eine gelbe erdige Masse dar u. wird zum Teil von scharfen, auf Bournonit deutenden Umrissen begrenzt. Bournonit überzieht noch einzelne Bleiglanzpartien in dünnen Krusten. Mit den die Umbildung des Bournonit bedingenden Oxydationsvorgängen ging Ausscheidung von Cu- u. Bleicarbonat als Malachit u. Cerussit Hand in Hand. Ersterer durchzieht u. umrandet die Bleiniere, letzterer durchsetzt in schönen Drusen den Limonit. (VWi. 1891. 212 bis 215. [30/6.*].) Sauer.

Patente.

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. R., *Darstellung einer α-Naphtolmonosulfosäure.* Durch Eliminierung der Amidogruppe und Ersatz einer Sulfogruppe durch Hydroxyl entsteht aus der β-Naphtylamindisulfosäure G (Patent Nr. 27378) eine neue α-Naphtolmonosulfosäure. Es ist hierbei gleichgültig, in welcher Reihenfolge diese Operationen vorgenommen werden; man verfährt entweder so, dafs man die Diazoverb. der Amido-G-säure durch Kochen mit A. zers. und die so entstehende Naphtalindisulfosäure mit Ätzalkalien bei 200—220° verschmilzt, oder so, dafs man die nach Angabe der Patentschrift Nr. 53076 aus der Amido-G-säure dargestellte Amidonaphtolsulfosäure in die Diazoverb. verwandelt und letztere durch Kochen mit A. zers.

Die so entstehende Naphtolmonosulfosäure enthält die substituierenden Gruppen in der Stellung 1-3 und ist ein Derivat des α-Naphtols; sie soll zur Darst. von Azofarbstoffen dienen. Das Natronsalz, sowie die freie Säure ist in W. und A. ll. (Pbl. **12**. 637. DRP. 57910. 22/2. 90.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung blauer bis grünblauer Azofarbstoffe aus Tetrazodiphenyl oder ähnlichen Körpern, α-Naphtylamin und Dioxynaphtalinmonosulfosäure S.* Beim Verschmelzen der Naphtoldisulfosäure S des Patentes Nr. 40571 mit Alkalien entsteht eine Sulfosäure des 1-8-Dioxynaphtalins (als Dioxynaphtalinmonosulfosäure S bezeichnet), welche dadurch ausgezeichnet ist, dafs sie, in Azofarbstoffkombinationen eingeführt, die blausten, bezw. grünsten Prod. liefert. Besonders wertvoll sind wegen ihrer indigoblauen, klaren Nuance diejenigen Azofarbstoffe, welche entstehen, wenn man 1 Mol. Tetrazoverb. mit 1 Mol. α-Naphtylamin vereinigt, das gebildete Zwischenprod. weiter diazotiert und dieses entweder in alk. oder besser in essigsaurer Lsg. auf die Dioxynaphtalinmonosulfosäure S einwirken läfst. Zur Anwendung gelangen die Tetrazoverbb. von Diphenyl, Ditolyl, Phenyltolyl, Äthoxydiphenyl, Äthoxyphenyltolyl. (Pbl. **12**. 637. DRP. 57912. 6/8. 90.)

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Darstellung blauer Farbstoffe aus symmetrischer m-Dioxybenzoësäure.* Durch Erwärmen von symmetrischer Dioxybenzoësäure mit salzsaurem Nitrosodimethyl-, bezw. Nitrosodiäthylanilin bei Gegenwart eines Lösungsmittels, wie W., A. oder Eisessig, entstehen blaue Farbstoffe. Dieselben bilden metallglänzende, violettschwarze Nadeln, welche in kaltem W. schwer, in Alkalien dagegen leicht mit blauer Farbe l. sind. Die Lsg. in A. sind violett und besitzen eine starke rote Fluoreszenz. Die Farbstoffe eignen sich nicht nur für sich zum Färben, sondern auch in Verb. mit anderen auf Chrombeize ziehenden Farbstoffen. (Pbl. **12**. 637. DRP. 57938. 15/7. 90.)

Schlufs der Redaktion: den 4. Novbr. 1891.

Chemisches Central-Blatt.

1891 Band II. No. 22. 25. November.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. Ehrenberg, *Das Erzvorkommen von Rudnik in Serbien* ist GRODDECK's Typen Nagyag, Schemnitz, Pontgibaud zuzurechnen; innerhalb eines stark metamorphosierten Ganggesteines treten in der Nähe des jüngeren Trachytes die Erzmittel in anscheinend unregelmäßsiger Form u. ohne scharfe Scheidung vom Ganggesteine auf, dieselben sind: silberhaltiger Bleiglanz, Zinkblende, Kupferkies, gold- u. silberhaltiger Arsenkies u. Magnetkies. (Zeitschr. f. B.-, H.- u. Salinenwesen 1888. 281—97; MJa. 1890. II. 74—75. Ref. KLOCKMANN.) SAUER.

A. Knop, *Beitrag zur Kenntnis der in den Diamantfeldern von Jagersfontein vorkommenden Mineralien und Gesteine.* Die Untersuchung des Muttergesteines der Diamanten ergab, dafs sich dasselbe wie Serpentin verhält, welcher unzersetzbare Mikrolithe von pyroxenartigem Charakter enthält, es ist eine Art Serpentintuff mit folgenden Mineralien: Granat, Chromdiopsid, Enstatit, Chromit, Zirkon, Apatit, Cordierit, Rutil, Glimmer, Diamant. Der smaragdgrüne Chromdiopsid hat eine Auslöschungsschiefe von 42° u. nach KNOP, Sohn, die Zus. 1:

	SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	TiO_2	FeO	CaO	MgO
1.	54,97	1,50	2,08	—	4,71	21,52	14,30
2.	—	7,86	61,20	3,28	19,27	—	13,72
3.	—	2,10	52,90	15,30	22,14	—	6,90
4.	2,04	1,14	13,28	68,09	12,70	—	7,32.

Der bouteillengrüne Enstatit enthält 40% MgO, 4,7% CaO, 1,2% FeO. Der Chromit nicht selten mit Krystallform, doch von recht variabler Zus. (2—4), besonders durch Beimengung von TiO_2, vielleicht auch ZrO_2 (als Rutil u. Zirkon Analyse 4), welche Mineralien nach mehrtägiger Behandlung des Chromits mit Königswasser zum Vorschein kommen. Den eingeschlossenen Gesteinsbruchstücken fehlen Quarz, Feldspat, Muskovit vollständig. Kelephitartige Substanz, welche sowohl den Granat umgiebt, als auch Diopsid u. Enstatit durchtrümert, ist häufig. Die Beziehungen der Diamanten zu Olivingesteinen, den nächsten Verwandten der Meteoriten veranlassen Vf. zu dem Hinweis, dafs kohlenstoffhaltiges Eisen im Innern der Erde durch hinzutretende Wassermassen in FeO u. Kohlenwasserstoffe umgewandelt werden könne u. bei Zers. letzterer C sich vielleicht als Diamant ausscheide.

Bekanntlich ist ja auch bereits in mehreren Meteoriten Diamant nachgewiesen. Chromitanalyse 2 von KNOP, 3 von ESCHENLOHR, 4 von CATHREIN. (Oberrh. Geol. Ver. **22**. 1—16. 1889; MJa. 1890. II. 97—99. Ref. COHEN.) SAUER.

F. W. Clarke u. **G. P. Merrill**, *Über Nephrit und Jadeït.* Von CLARKE chemisch, von MERRILL mikroskopisch untersucht wurden folgende vom Point Barrow bis zum äufsersten Süden Alaskas aufgefundene *Nephritwerkzeuge*, 1. Beil, Cap Prince of Wales, grünlichgelb gefleckt; 2. Bohrinstrument von St. Michael, zeisiggrün durchscheinend; 3. Messer von Diomede Insel, dunkelgrün, schieferig; 4. Steinbeil von Pt. Barrow, fast schwarz, ferner vier aus den Jade Mts. (Alaska) nördlich vom Kowak River stammende Proben von anstehendem Rohnephrit, welche vollkommen auch mikroskopisch mit den Artefacten übereinstimmen; (5. grünlichgrauer Nephrit; 6. etwas gröber; 7. fast weifs, noch gröber; 8. bräunlich, sehr schieferig); zum Vergleich

wurde unters. ein dunkelgrünes Gerölle von Neuseeland (9); ein kleines Werkzeug von Rotenhausen (Schweiz, Pfäffikon) (10). Die unters. *Jadeïte* stammen aus dem Staate Oaxaka (Mexiko), Nicaragua, Guatemala, Costa Rica. — 11. Perlen von Oaxaka mit smaragdgrünen Flocken; 12. hellgrüner Kopf von Zaachita; 13. Fragment blafsgrün von Sardinal. 14. lichtgrünes Bruchstück von Culebra (Costa Rica). Aufserdem wurden untersucht: 15. grüngefleckter Saussurit von Rotenhausen (Pfäffikon); 16. Saussurit von Estavaye u. 19. aus Thal Saas (Schweiz). Vff. glauben nach ihren Unterss. die Behauptung aussprechen zu können, dafs es nicht möglich sei, die verschiedenen Nephrit- u. Jadeïtvorkommnisse nach ihrer Mikrostruktur zu unterscheiden.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Glühv.	D.
1.	56,01	1,98	6,34	—	12,54	21,54	—	—	1,91	2,989
2.	56,02	0,63	7,45	—	12,72	20,92	—	—	1,42	3,006
3.	56,08	1,01	7,67	—	13,35	19,96	—	—	2,03	3,010
4.	57,11	2,57	5,15	—	11,54	21,38	—	—	2,06	2,922
5.	58,11	0,24	5,44	0,38	12,01	21,97	—	—	1,78	—
6.	55,87	2,07	5,79	0,38	12,43	21,62	—	—	1,38	—
7.	56,85	0,88	4,33	1,45	13,09	21,56	—	—	1,76	—
8.	57,38	0,19	4,43	1,25	12,14	22,71	—	—	1,73	—
9.	56,73	3,22	5,96	—	13,24	19,41	—	—	0,83	—
10.	56,87	1,50	6,33	—	13,45	21,06	—	—	0,63	3,015
11.	58,88	25,93	0,24	—	0,40	0,36	11,64	0,63	1,81	3,007
12.	58,18	23,53	1,67	—	2,35	1,72	11,81	0,77	0,53	3,190
13.	59,18	22,96	1,87		1,52	0,67	12,71	Sp.	0,90	3,32
14.	58,33	21,62	1,71	0,73	4,92	3,09	8,13	0,22	0,93	3,27
15.	45,13	16,55	13,59	4,20	11,02	5,48	3,89	Sp.	0,65	3,418
16.	49,90	29,76	2,52		11,77	5,80	3,21	Sp.	0,30	3,132
17.	48,29	27,65	1,45		12,95	5,36	3,57	Sp.	0,54	—

(Proc. U. St. Nat. Mus. 1888. **11**. 115—30; MJa. 1890. II. 103—5. Ref. TRAUBE.) SAUER.

G. W. Kalb, *Über die chemische Zusammensetzung und Konstitution des Turmalins.* Auf grund eigner und schon vorhandener Analysen glaubt Vf., von der RAMMELSBERG'schen Auffassung der Turmaline als Drittelsilikate abgehen u. folgende Formel annehmen zu sollen:

$$R_9.BO_2.2SiO_4.$$

(Inauguraldiss. Göttingen 1890; MJa. 1890. II. 201—3. Ref. BAUER.) SAUER.

D. A. Porter, *Über Mineralien und deren Fundorte in den nördlichen Gebieten von Neu-Südwales.* Gold ist sehr verbreitet; interessant Alluvialgold (23°/₀ Au, 61°/₀ Cu, 10°/₀ Magnetit), ferner Gold mit Schwefelantimon und -arsen (auf einem Quarzgange), Gold in Arsenkies, in Calcit (auf schmalen Gängen im Schiefer, zum Teil in Serpentin). Gediegen Antimon mit Quarz in krystallinen Schiefern. Antimonglanz mit Pyrit, Arsen und Gold in diesen Gängen. Molybdänglanz in Milchquarzgängen des Granites oder in Quarzgängen mit Wolframit, Chlorit, Zinnstein, gediegen Wismut. 20 Mln. nördl. Glenn Innes die Kingsgate Wismutgruben. Strahlstein auf Quarzgängen u. Zinnerzlagerstätten. Axinit mit Epidot auf Quarzgängen. Beryll mit Topas, Quarz, Zinnstein. Zirkon in Flufssanden mit Quarz, Ceylanit, Gold, Sapphir. Spinell dunkelweinrot, begleitet von Gold, Titaneisen, Topas, Zirkon, Zinnstein, Sapphir. Gahnit auf Gängen in Granit. Vesuvian mit derbem Granat in Serpentin. Überdies beobachtet Manganspat, Eisenspat, Kalkspat, Aragonit, Natrolith, Heulandit, Chabasit, Phakolith, Analcim, Stilbit; genannte Zeolithe in Basalten ver-

schiedener Punkte; Laumontit in einem versteinerungsführenden Gestein zusammen mit Stilbit. (R. Soc. New-South-Wales 1888. 78—89; MJa. 1890. II. 206—7. Ref. M. BAUER.) SAUER.

E. Scacchi, *Studien zur vesuvischen Mineralogie.* 1. *Facellit*, neues Mineral; dünne farblose, hexagonale, basal spaltende Nadeln bildend, H. 6, D. 2,4926. (Dieses Mineral ist vielleicht identisch mit dem von MIERISCH, Auswürflinge der Somma **37**. 199, beschriebenen *Kaliophilit*, dessen Analyse wir unter 2. beifügen. D. Ref.). — Nachweis des Vorkommens von natürlichem *Natroncarbonat* in der Vesuvlava von 1859.

	SiO_2	$Al_2O_3(Fe_2O_3)$	CaO	K_2O	Na_2O	D.
(1.)	37,73	33,09	—	29,30	0,37	2,4926
(2.)	37,44	32,43	2,17	27,20	2,26	2,602.

(RNap. **12**. 1888; MJa. 1890. II. 207—9. Ref. BAUER.) SAUER.

E. Artini, *Krystallographische Studien über Cerussit von Sardinien.* Dieses seltene sardinische Mineral bildet die flächenreichsten Krystalle dieser Art, dabei fehlen vizinale Flächen. Die Krystalle werden bis 3 cm lang; es ergaben sich 15 für sardinische Fundorte neue Flächen, 4 überhaupt neue Flächen ($^1/_4 P\breve{\infty}$, $^3/_2 P\breve{\infty}$, $^5/_2 P\breve{\infty}$, 6P6), im ganzen 29 einfache Formen beobachtet. Alle drei Pinakoide sind häufig, von den Prismen ist ∞P u. $\infty P\breve{3}$ von Bedeutung, Makrodomen sind wenig vertreten, Brachydomen 10 bekannt, von denen besonders $2P\breve{\infty}$ u. $P\breve{\infty}$ sehr verbreitet sind. Die einfachen Krystalle sind meist nach der a-Axe verlängert u. dem Brachypinakoid tafelartig. Zwillinge der bekanntesten Art nach ∞P sehr häufig, mannigfach variierend. Verschwinden die einspringenden Winkel, dann werden die Krystalle quarzähnlich; daneben auch Drillinge nach gleichem Gesetz. Charakteristisch aber für die sardinischen Cerussite ist die Häufigkeit der sonst seltenen Zwillinge nach $\infty P\breve{3}$ (130), Juxtappositionszwillinge mit der gleichen Fläche verwachsen. Die unters. Krystalle stammen aus Hohlräumen des Bleiglanzes von Monteponi u. Montevecchio (Iglesias), sie sind weifs, rosa, braungelb, selbst schwärzlich u. hauptsächlich noch mit Malachit, Anglesit, Limonit, Smithonit, seltener mit Phosgenit u. Leadhillit vergesellschaftet. (RAL. **4**. 1888; MJa. 1890. II. 209—12. Ref. BAUER.) SAUER.

E. Artini, *Quarz von Val Malenco.* Die durch das Vorherrschen von fast nur negativen Trapezoedern charakterisierten, mannigfaltig begrenzten Krystalle finden sich in Quarzgängen, welche im Talkgneifse dieses Gebietes aufsetzen. Es wurden 19 Trapezoeder beobachtet, von denen 9 neu sind; an gröfseren Krystallen herrschen Trapezoeder, an kleineren Rhomboeder vor, die Prismenflächen sind glatt unter —R, sonst horizontal gestreift. (RAL. [4.] **5**. 1888; MJa. 1890. II. 212—15. Ref. BAUER.) SAUER.

G. La Valle, *Über Diopsid von Borne de'Brous, Ala (Piemont).* Die farblosen bis weifslichen, nur an einem Ende ausgebildeten Krystalle zeigen vorwiegend 0P, $P\breve{\infty}$; Pinakoide, Klinodomen, mehrere Pyramiden u. Prismen nur klein. Besonders flächenreich ist die Vertikalzone, deren Flächen auch meist glatt und glänzend sind. (RAL. [4.] **5**. 388—95; MJa. 1890. II. 215—16. Ref. BAUER.) SAUER.

J. Macadam, *Analysen verschiedener Mineralien.* Untersucht wurden: Diatomit von Mull, Elaterit von Derbyshire u. Dingwall, Buntkupfererz u. Malachit von Kishorn, Bleiglanz u. Zinkblende von Tyndrum, sowie Fichtelit von Handforth (Cheshire) und Shielding (Ross-shire). Letzterer lieferte für C 87,143, H 12,082; O etc. 0,775. (MMag. **8**. 135—37. 1889; MJa. 1890. II. 220. Ref. Rinne.) SAUER.

G. H. Williams, *Beiträge zur Mineralogie von Maryland.* In grobkrystallinem Kalksteine bei Texas (Baltimore Cty.) finden sich neben grünem Glimmer, grünem Pyroxen, Sphen, schwarzem Turmalin u. Rutil bis 4 cm grofse Krystalle von rosen-

rotem Skapolith; krystallinischer Magnesit im Serpentin von Soldier's Delight (Howard Cty.), erdiger M. wird daselbst abgebaut; Epidot über Allanit gewachsen im Granit von Woodstock (bis 5 mm lange Krystalle). Zus. des Epidots nach W. F. HILLEBRAND:

SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	H_2O	P_2O_5
37,63	3,78		15,29	0,31	22,93	0,31	2,23	0,44.

(JOHN HOPKIN's-Univ. 75. 99; MJa. 1890. II. 228—29. Ref. BAYLEY.) SAUER.

I. P. Iddings, *Obsidian Klippe, Yellowstone National-Park.* Die $^1/_2$ Meile lange Obsidianklippe am nördlichen Ende des Bibersees besitzt einen 50′ hohen Durchschnitt; die Ausbruchstelle der Lava ist nicht zu ermitteln, doch läfst sich aus der Fluidalstruktur eine nordwestliche Fliefsrichtung erkennen. Da wo der Strom anscheinend am mächtigsten wird, zeigt er Absonderung in 2—4′, selbst bis 20′ dicke Säulen, welche senkrecht zur Flufsrichtung stehen, Lagen von Sphärolithen werden nach oben zu häufiger, der äufsere nur zum Teil erhaltene Rand wird bimssteinartig. Sonst hat auch die raschere Abkühlung eine Absonderung in dünne parallele Blättchen, also eine Lagenstruktur erzeugt. Kontraktionsrisse sind, wie die säulige Absonderung, also senkrecht zur Fliefsrichtung orientiert. Der normale Obsidian enthält die gewöhnlichsten Mikrolithe: Augit, Feldspat, Globulite, Trichite, auf deren Verteilung die verschiedene Färbung des Obsidians beruht. Die granophyrische Verwachsung von Orthoklas mit Quarz in grofsen deutlichen Krystallen vermittelt den Übergang zur spärolithischen Ausbildung, insofern als sich um Krystalle faserige Höfe herumlagern, die dann selbständig als Sphärolithe erscheinen. Die Mikrolithenströme gehen durch die Sphärolithe hindurch. Die grofsen Sphärolithe sind mikroskopisch grobstrahlige Gemenge von Feldspat u. Tridymit mit Gasporen u. Magnetit. Eine besondere Art dierer Sphärolithe stellen die Lithophysen dar, die hier in besonderer Schönheit entwickelt, nichts anderes als teilweise hohle, vielfach auch konzentrisch gekammerte oder durch Querlagen parallel zur Flufsrichtung unterbrochene Sphärolithe sind mit allen Übergängen untereinander u. in gewöhnl. Sphärolithe; sie gleichen zum Teil überreifen, aufgesprungenen Melonen, zum Teil versteinerten Rosen, deren Blätter aus lose verbundenen Kryställchen von Quarz, Tridymit, Feldspat, Fayalit u. Magnetit bestehen. Quarz u. Tridymit führen Glas und Glaseinschlüsse. Der Feldspat ist zum Teil Adular, zum Teil Anorthoklas (Analyse 1) = Or_1Ab_1. Auslöschung auf P nicht ∥ zur M-Kante; Axenebene gegen M unter 1—5° geneigt; Bissectrix zu a unter + (6—10°). Die Lava war ursprünglich jedenfalls wasserreich; zuerst schieden sich bei noch hoher Temperatur die grofsen aus Quarz u. Feldspat Sphärolithe aus, dann wurden mit Abnahme der Temperatur Wasserdämpfe frei, in Aufblähungen des Magmas bewirkten diese als agents minéralisateurs die Bildung von Quarz, Tridymit, Fayalit etc. Zuweilen drang die noch flüssige Gesteinsmasse nochmals in die Höhlungen ein oder deformierte sie. So entstanden die vielgestaltigen Lithophysen. Analyse 2 schwarzer, sphärolith-freier Obsidian (E. WITFIELD); 3. Roter Obsidian (E. W.); 4. Kleine Sphärolithe; 5. Weifse Substanz kleiner Lithophysen (1. 4. 5. von S. L. PENFIELD).

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	FeS_2	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Glühv.
1.	66,40	19,18	—	—	—	—	0,10	—	8,91	5,41	—
2.	74,70	13,72	1,01	0,62	0,40	Sp.	0,78	0,14	4,02	3,90	0,62
3.	75,52	14,11	1,74	0,08	0,11	—	0,78	0,10	3,63	3,92	0,29
4.	76,70	12,30	1,43	—	—	—	0,39	—	4,73	3,89	0,66
5.	78,02	11,98	1,45	—	—	—	0,21	—	3,96	4,16	0,33

D. zu: 1, 2, 3, 4, bez. 2,56; 2,3447; 2,3421; 2,383.

(Ann. Rep. U. St. Surv. 1888. 249—94; MJa. 1890. II. 270—72. Ref. MÜGGE.) SAUER.

G. Freda, *Chemische Zusammensetzung der Salzsublimationen vom Vesuv.* Daſs das im Vesuvkrater abgesetzte Salz vorwiegend KCl ist, hat schon SCACCHI dargethan; weiteren Beleg liefern des Vf.'s Analysen: 1. Stalaktitisches Salz aus dem Krater 1884 (1a. 3% in W. unl.). — 2. Knotige Kruste vom Krater 1875. — 3. Würfelige Krystalle, Krater 1881. — 4. Dicke weiſse Stalaktiten, Krater 1886. — 5. Weiſse knotige Krusten von der Lava nach Mauro 1887. — 6. Desgl. 1888.

	$CaSO_4$	KCl	NaCl	$CaCl_2$	$MgCl_2$	LiCl	Unl.	W. u. Verl.
1.	1,22	58,67	33,06	1,78	0,89	0,07	3,08	1,33
2.	—	66,38	32,11	—	—	—	—	—
3.	—	68,20	31,03	SiO_2	$CaCO_3$	$MgCO_3$	Al_2O_3	Fe_2O_3
4.	1,26	81,93	15,41	1a. 0,48	0,84	1,23	0,37	0,16
5.	—	43,71	54,20	überdies Spur von CuO, MnO, NiO.				
6.	—	24,18	73,89.					

(Gz. 1889. 16—21; MJa. 1890. II. 374—75. Ref. BRAUNS.) SAUER.

W. Hepworth-Collins, *Analysen des Graphites der Bagoutal-Berge.* Derselbe enthält 38—40% C, fast genau soviel SiO_2, 13—14% Al_2O_3, 1,2—3% CaO u. MgO, 4—5% Fe_2O_3, Verl. 1—2,8. Dieser sibirische Graphit soll sich zu Schmelztiegeln eignen. (ChN. **57.** 36. 1888; MJa. 1890. II. 375. Ref. BRAUNS.) SAUER.

R. W. Emerson Macivor, 1. *Chromeisenerz auf Neuseeland* in der Nähe der Stadt Nelson in Serpentin abbauwürdig mit 50—60% Cr_2O_3 gefunden. 2. Gediegen *Antimon*, sehr rein in groſser Menge im nördl. Queensland. 3. *Eisenfreier Alaunstein* u. *Schwefel* in mächtigen Lagern in Neu-Süd-Wales. (ChN. **57.** 1888; MJa. 1890. II. 375—76. Ref. BRAUNS.) SAUER.

F. Kreutz, *Graphit in granitartigem Gestein von Jozcfowka und Samezyk in Volhynien.* In einem dem Kinzigit ähnlichen, etwas unregelmäſsig körnigen Gemenge von Feldspat, Quarz, Biotit, Granat ist Graphit eingewachsen. Der Feldspat ist Orthoklas, Mikroklin u. Mikroperthit. Die Graphitblättchen liegen zum Teil inmitten des trüben rötlichen Feldspates, der von einer klaren Zone neugebildeten Feldspates (Orthoklas und Mikroperthit) umgeben ist. Quarz und Granat bilden lediglich Einschlüsse in der klaren Feldspathülle. (Anz. d. Akad. d. Wiss. Krakau. 1890. 22—26; MJa. 1890. II. 392. Ref. MÜGGE.) SAUER.

E. Cohen u. W. Deecke, *Über das krystalline Grundgebirge der Insel Bornholm.* Dem zwei Drittel der Insel ausmachenden granitischen Kern sind gegen Süden Cambrium, Silur, Jura u. Kreide vorgelagert. Der Granit selbst bildet ein schildförmiges, 300—400′ hohes Plateau, welches von radiär angeordneten, in ihrem Oberlaufe flachen, im Unterlaufe schluchtartig engen Thälern durchschnitten wird. Die erste Anlage der Thäler folgte zum Teil basischen, leicht auswitternden Gängen oder Kluftflächen im Granite. Alte Verwitterungsprodd. fehlen, sie sind durch die Eiszeit weggeräumt. Der zentrale Höhenzug ist mit Geschiebesand überdeckt, an den Rändern stellt sich Geschiebelehm ein. Die Granitmasse besteht aus Amphibol-Biotit-Granit (mit viel Mikroklin, Titanit u. Fluorit) u. basischen Schlieren, welche zuweilen eine deutliche Parallelstruktur des Gesteins bedingen. In der Nähe des Amphibol führenden Biotitgranites im SW. der Insel befinden sich die berühmten Kaolinlager, in welchem noch die Umrisse der Granitfeldspäte zu unterscheiden sind. Ein dem Bornholmer Hauptgranit ganz ähnliches titanit- u. mikroklinreiches Gestein steht im südwestlichen Schweden bei Carlshamm an. Vff. vermuten einen ehemaligen Zusammenhang mit diesem. In groſser Zahl treten Ganggesteine auf: Pegmatite, olivinarme Diabase, biotitreiche Olivindiabasporphyrite, gabbroartige Diabase. (Jahresber. d. Geogr. Ges. Greifswald **4.** 1—61. 1889; MJa. 1890. II. 92—94. Ref. MÜGGE.) SAUER.

G. Piolti, *Turmalingneiſs von Villar Focchiardo (Val di Susa).* Eine gewaltige

Einlagerung, im normalen Gneifs bildend, geht in granitische Abänderungen über zeigt Kataklasstruktur u. besteht aus Quarz, Orthoklas, Muskovit, Turmalin, untergeordnetem Biotit und Mikroklin. (ATor. **24**. 1889; MJa. 1890. II. 94—95. Ref. Toula.) Sauer.

S. Sekiya u. **Y. Kikuchi**, *Die Eruption des Bandai-San;* **T. Wada**, *Der Ausbruch des Bandai-San im Juli 1888.* Nach einer Ruhe von gegen 1000 Jahren hatte der der nordjapanischen Vulkanreihe angehörige, mehrgipfelige, bis 1840 m hohe Bandai-San eine furchtbare, der Umgebung Verderben bringende Eruption, indem der Nebengipfel, der kleine Bandai (Kobandai), ohne andere gröfsere Anzeichen als leichte Erdbeben am 8. Juli gezeigt zu haben, durch eine gewaltige Explosion seines Gipfels beraubt wurde. Die emporgeschleuderte u. am Hange niederfallende Masse bildete Schuttströme, welche unter ähnlichen Erscheinungen zu Thale gingen, wie sie seiner Zeit Heim für den Bergsturz von Elm so anschaulich dargestellt hat. An Stelle des durch Explosion zerstörten Kobandai-San ist ein grofser, exzentrisch gelegener Explosionskrater entstanden, dessen Boden 600 m unter der Spitze des zerstörten Berges liegt; die fortgeschleuderte Masse berechnet sich zu 1,213 cbkm. Das Material ist Augitandesit, braunrot (aus dem Krater 1). Er besteht aus Plagioklas Labrador) Sanidin, Augit, Hypersthen, Magnetit, Apatit, Tridymit. Ein offenbar silifiziertes weifses Gestein aus dem Krater hat Zus. 2., die ausgeworfene Asche 3. (Als dem feldspätigen Bestandteile angehörig wird vom Ref. d. N. Jahrb. eine ganz unmöglich erscheinende Analyse mitgeteilt mit 3% Fe_2O_3, 4% FeO, also 1% FeO mehr als im ganzen Gestein, 2% MgO. D. Ref.)

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MnO	MgO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	Glühv.
1.	59,56	16,10	6,28	3,02	6,32	1,80	3,08	3,09	0,80	0,18	0,44
2.	91,66	2,88	1,20	—	0,36	—	0,10	—	—	—	3,00
3.	59,70	16,68	5,43	2,09	5,20	0,98	2,35	2,67	0,99	0,15	0,90

Überdies in 2: S = 0,50; in 3: S = 2,25; SO_3 = 0,95; P_2O_5 = 0,15. (Journ. Coll. of Sc. Imp. Univ. Tokio **3**. 91—172. Mitt. d. deutsch. Ges. Natur- u. Völkerk. Ostasiens **5**. 69—74; MJa. 1890. II. 100—2. Ref. Penck.) Sauer.

A. Harker, *Die vulkanische Balagesteinsgruppe in Caernarvonshire und die damit verbundenen Gesteine.* In dieser nach ihren Altersverhältnissen einer Eruptionsformation angehörigen Gesteinsreihe überwiegen die sauren Glieder, welche als Rhyolithlaven, Knotenrhyolithe u. saure Intrusivmassen unterschieden werden. Unter ersteren sind die jüngeren Rhyolithlaven des Snowdon, welche von kalkigen, fossilführenden Aschen überlagert werden, das Hauptglied. Sie bestehen etwa aus 41 Quarz, 24 Orthoklas, 19 Albit, 15 pinitartiger Substanz, 1 Magnetit, erscheinen makroskopisch fast dicht, dunkeleisengrau mit deutlicher Schieferung, mikroskopisch erkennt man noch etwas Augit, gebleichten Biotit, in der Grundmasse Fluidalstruktur, etwas perlitische Absonderung, mikrofelsitische Masse mit etwas sphärolithischer oder mikropegmatitischer Struktur. Feldspat u. Quarz sind oft in schmalen Adern und Linsen vorhanden. Die sogen. Nodularrhyolites sind ziemlich häufig; ihre Kugeln bilden Bänder u. Flatschen; die kleineren Kugelaggregate haben oft einen Kern von amorpher, sekundärer Kieselsäure; die gröfseren kugeligen, bis 2′ grofsen Ausscheidungen bergen in Hohlräumen Krystalle von Quarz u. ein pinitartiges Mineral. Die sauren Intrusivmassen stellen Granitporphyre, Granophyre u. Quarzporphyre dar, im südwestlichen Teile des Gebietes zeigen sie alle Übergänge in Rhyolithe. Erstere beiden Gesteine gleichen sehr feinkörnigen Graniten mit meist wenig Feldspateinsprenglingen, Biotit, Augit, Magnetit sind auch meist nur mikroskopisch. Die Zus. eines Granophyrs von YDrosgl ist nach E. A. Acton folgende:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	Glühverl.
70,6	13,3	3,1	2,2	0,4	9,2	0,8	0,3.

Der Feldspat ist Oligoklasalbit mit zonarer Struktur; im Gestein von Myndyd Mawr ist der Augit durch Riebeckit ersetzt. In den granophyrischen Gesteinen scheint der granophyrische Feldspat ausschliefslich Orthoklas zu sein. Die *zweite* Gruppe der wenig verbreiteten Zwischengesteine sind doleritische Enstatitdiabase mit Feldspat in drei Generationen in grofsen Tafeln, schmalen Leistchen u. als Orthoklas in granophyrischer Durchwachsung mit Quarz; diese Gesteine gehen in Andesite (Porphyrite) über u. gleichen oft durchaus den Gesteinen der Cheviot Hills, der Nahe und Santorins. Die dritte Gruppe der basischen Gesteine besteht aus eigentlichen Diabasen u. Gabbros; dieselben treten stets instruktiv auf; sie bilden Lager u. Laccolithen u. haben zum Teil noch an der Faltung mit teil genommen. Die Diabase sind olivinfrei, die Gabbros amphibolitisch; daneben treten echte Hornblendediabase auf mit ursprünglicher Hornblende, ferner Hornblendepikrit (Mynydd Penarfgnydd) mit Bankung u. feldspat-, resp. glimmerreichen Streifen, dem Schriesheimer Gestein ähnlich. (Cambridge 1889. 1—130; MJa. 1890. II. 261—64. Ref. MÜGGE.) SAUER.

F. Löwinson-Lessing, *Die Olonezer Diabasformation.* Im Departement Olonez gewinnen nördlich von Petrosawodsk u. nordwestlich am Onegasee ältere basische Eruptivgesteine eine grofse Verbreitung; effusive Augitporphyrite, Diabase u. Melaphyre lagern auf huronischen Thon- u. Kieselschiefern. Es werden folgende Typen unterschieden: eigentliche Diabase, ophitisch oder gabbroähnlich, sie sind enstatit- oder olivinhaltig, Epidiorite oder chloritisiert, überhaupt in gröfster Mannigfaltigkeit entwickelt; feinkörnige bis dichte Mikrodiabase; Diabasfelsit; Mikroporphyrit; andesitähnlicher Porphyrit; fluidaler Porphyrit mit reichlicher Basis; Augitvitrophyrit; Diabasglas ohne Ausscheidungen; radialstrahliger Diabasfelsit mit doppelter, entweder grobkrystalliner oder radialstrahlig mikrolithischer Grundmasse; bimagmatischer Porphyrit; sphärolithischer Augitporphyrit; Vitrophyrit u. Diabasglas; vitrobasaltähnlicher Gangporphyrit; mikrolithischer Gangvitrophyrit; Labradorporphyrit; Diabasporphyrit; glasiger Mandelstein. Von den zehn mitgeteilten Analysen (normale Diabase und Diabasgläser wurden nicht analysiert) haben ein allgemeines Interesse: 1. Augitporphyrit. 2. Diabasfelsit. 3. Variolit (sämtlich von Jalguba). 4. Metamorphes Talkdiabasgestein von Rogoscha.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Glühverl.
1.	47,43	16,65	11,29	1,28	5,77	10,84	1,58	2,37	3,50
2.	49,92	14,84	11,93		3,84	10,50	5,72	(?)	3,25
3.	49,95	14,77	7,41	3,53	4,28	10,26	2,87	2,63	3,40
4.	44,70	15,67	3,28	1,40	18,05	18,05	1,22	0,40	6,67.

(Trav. d. soc. des nat. d. St. Pét. **19.** 1888; MJa. 1890. II. 266—68.) SAUER.

J. H. Kloos, *Untersuchungen über Gesteine und Mineralien aus Westindien.* Es handelt sich um eine von MARTIN aus Holländisch Guyana mitgebrachte Gesteinssuite. (Gehört doch zu Südamerika u. nicht zu Westindien. D. Ref.) Vertreten sind: Augithypersthenandesit in einem Gerölle; Granit von dem 70 km breiten Massiv aus dem Innern, durch Augitgehalt sich dem Gabbro nähernd, gneifsartig. Die ihn durchsetzenden Diabase sind olivinführend, fast basaltähnlich. Nördlich einer Zone von Biotit-, Chlorit- u. Quarzitschiefern auftretende basische Gesteine sind gabbroähnlich, grobkörnig, biotit- u. quarzhaltig. Dazu kommen porphyroidische Gesteine. (Samml. d. geolog. Reichsmus. Leiden. [2.] I. 169—206; MJa. 1890. II. 277—78. Ref. MÜGGE.) SAUER.

Cole u. Gregory, *Variolite des Mt. Genèvre.* Dieselben haben nichts mit Gabbro u. Serpentin gemein, sondern gehören den Saalbändern der vielen Diabasgänge an; wie M. LÉVY betrachten Vff. den Variolit als perlitische Modifikation eines Diabastachylites. (Quart. Journ. **46.** 295. 1890; MJa. 1890. II. 391. Referent BEHRENS.) SAUER.

Termier, *Studien über das krystalline Massiv des Mt. Pilat* (an der Ostgrenze des Centralplateaus zwischen Vienne u. St. Vallier, u. über die Verlängerung der carbonischen Synklinalfalten von St. Etienne u. Vienne). Das oberste Glied der krystallinen Schiefer sind chloritische Glimmerschiefer, welche accessorisch noch Turmalin, Granat, Cyanit, Andalusit u. Staurolith enthalten, zuweilen auch Topas. Diese Schiefer sind von feinen Granitadern durchtrümert; die folgenden unteren chloritischen Glimmerschiefer enthalten reichliche Quarzitbänke; Granite u. Granitite (zweiglimmerige u. Biotitgranite) sind vielfach eingedrungen u. haben unter Bildung von Andalusit metamorphosiert; doch gehen die Schiefer nach unten ganz allmählich in die oberen Gneifse u. dunklen Glimmerschiefer (mit Biotit) über. Turmalin ist in diesem Horizonte häufig, Cordierit selten, Amphibolite bilden kleine Linsen, die für metamorphisierte Cipoline gehalten werden. Die unterste Stufe der Serie besteht aus Granitgneifs, welcher Granit in allen Verhältnissen beigemischt enthält, in Gneifsgranit übergeht u. dann Cordierit führt. Der Granit selbst ist voll von Bruchstücken des durchbrochenen Cordieritgneifses, so dafs die Grenze zwischen beiden Gesteinen schwer festzustellen ist, auch die chloritischen Glimmerschiefer sind von zahlreichen Gängen durchsetzt, dabei entweder hornfelsartig verändert oder schichtweise von Granitmagma durchtränkt (? LEHMANN's Granitsaft, d. Ref.). Wie J. LEHMANN aus reinen Phylliten u. ähnlichen Gesteinen durch Injektion von Granitmagma Phyllitgneifse u. Gneifsglimmerschiefer werden läfst, so denkt sich auch Vf. Chloritgneifse aus chloritischen Glimmerschiefern hervorgegangen. Besonders sollen auch die pegmatitischen Knauern aus einer solchen Art von Kontakteinwirkung entstanden sein. Die in den unteren Schiefern u. oberen Gneifsen auftretenden Amphibolite bestehen wesentlich aus Hornblende, Labrador u. Titanit, dazu gesellt sich stellenweise noch Quarz; sie werden schieferig, führen zuweilen auch Hypersthen, sowie Diopsid u. gehen in Pyroxenite, Amphibolpikrite u. Serpentine über. In den chloritischen Glimmerschiefern setzen Augitporphyrite u. Glimmerporphyrite, im Gneifs von St. Vallier ophitische Diabase auf, welche letztere älter als der Granit sein sollen. (Bull. de s. de la carte géol. de la France; MJa. 1890. II. 393—96. Refer. MÜGGE.)

SAUER.

Ch. Barrois, *Über die silurischen Diabaseruptionen von Menez-Hom (Finisterre).* Diese hauptsächlich dem Obersilur angehörigen Diabase bilden Gänge u. Ströme, zum Teil submarine, u. sind von Lapilli u. anderen Auswurfsmassen begleitet; ihrer Struktur nach reinkörnig, andesitisch, variolitisch, glasig oder bimssteinartig.

1. Die *Diabase* schlechthin sind körnige Olivindiabase mit Biotit u. etwas Bastit (also gabbroähnlich) oder olivinfrei, feinkörnig bis dicht, zum Teil quarzhaltig, und dann statt Labradorit: Oligoklas, selbst Orthoklas führend. In letzterem Falle sind auch pegmatophyrische Verwachsungen von Quarz mit Oligoklas vorhanden. Drittens sind die Diabase ophitisch, Biotit fehlt, als Umwandlungsprod. findet sich Strahlstein. — 2. *Augitporphyrite*, dichte Gesteine, Feldspat, vorwiegend Oligoklas in Mikrolithen mit baumförmiger Anordnung. Grundmasse fast stets umgewandelt in Chlorit, Calcit, Epidot etc. Andere Umwandlungsprodd., Quarz, Opal, Braunspäte auch sonst verbreitet. Die in bewegtem Strome erkalteten Massen haben andesitischen Habitus, die in Ruhe erstarrten sind häufig variolitisch. Unter ersterem findet sich ophitische, hyalopilitische u. glasreiche Ausbildung. Die Gläser sind unter den Auswürflingen teils kompakt, teils blasig reichlich vertreten. In der variolitischen Reihe ist das Endglied ein sphärolithischer Obsidian. Die *Tuffe* bilden 2—3, aber auch bis 30 m mächtige Lagen zwischen Sedimenten u. Ergufsmassen. Die subaërischen Tuffe sind voll eckiger Fragmente von porphyrischem, sowie glasigen u. zum Teil blasigen Lapilli, Bomben bis zu Dezimeter Durchmesser, von Bimssteinbrocken u. zugerollten Lavastückchen. Am häufigsten sind die andesitischen Augitporphyrite vertreten. Die vulkanische Thätigkeit fing mit submarinen Ergüssen an, dann begannen

Aschenauswürfe. Diese lieferten vorwiegend glasreiches Material. Den submarinen Eruptionen gehören palagonitähnliche Tuffe an. Der Cement der Tuffe wechselt nach der Natur des gleichzeitig zur Ablagerung gelangten reinen Sedimentes und ist bald thonig-schieferig, sandig, grauwackenartig oder ist auch vermischt mit grünlichen Glimmern, wohl aus Feldspat u. Augit hervorgegangenen Neubildungen. Gewisse Breccien waren ursprünglich wohl Agglomeratlaven, doch ist das gegenwärtige Bindemittel nicht Lavamasse, sondern Calcit. Kontaktmetamorphe Erscheinungen sind bei den Gängen endomorph als einfache Verfeinerung des Kornes, exomorph durch Verhärtung der Schiefer gekennzeichnet; bei den Strömen sind die Schiefer in Spilosite u. Desmosite umgewandelt; die dunklen Knötchen bestehen aus Chlorit; die Quarzsericitgrundmasse ist durch das Fehlen kohliger Substanz u. Rutilnädelchen, sowie durch reichliche Entwickelung von Haufen stark licht- u. doppeltbrechender, wohl aus TiO_2 bestehender Körnchen ausgezeichnet. (Bull. d. s. de la Carte géol. de la France. 1889; MJa. 1890. II. 397—401. Ref. Mügge.) Sauer.

C. v. John, *Chemische Analyse der Friedrichsquelle von Zeidelweid bei Sandau in Böhmen.* Die Quelle liegt in etwa 6—7 m mächtigen, in der oberen Hälfte aus Moorerde, dann aus 1,4 m Letten, zu unterst aus 2 m Kies bestehendem Alluvium, dessen Untergrund Glimmerschiefer bildet. Nördlich von der Quelle tritt Granit, westlich Thonschiefer zu Tage. Der Trillenberg, an dessen nördlichem Hange die Quelle erscheint, besitzt noch mehrere Säuerlinge, teils auf bayrischem, teils auf österreichischem Gebiete, die Friedrichsquelle mit 26 l die Minute scheint aber die Hauptquelle zu sein; ihr CO_2-Gehalt ist sehr grofs, daher bleibt auch das W. trotz hohem Fe-Gehaltes lange klar, sie übertrifft darin die Eisensäuerlinge von Marienbad, Sandau u. Königswart u. zeichnet sich überdies durch geringen Gehalt an festen Bestandteilen, besonders an alkalischen Erden aus. Die Analyse ergab in 10 000 Gewtln. W.:

Kaliumsulfat	0,2122	Eisenoxyduldicarbonat	0,8433
Natriumsulfat	0,2309	Manganoxyduldicarbonat	0,0245
Chlornatrium	0,3022	Calciumphosphat	0,0013
Natriumdicarbonat	0,9766	Thonerde	0,0139
Lithium „	0,0429	Kieselsäure	0,3954
Calcium „	0,9393	Spuren von B_2O_3 u. organ. Subst.	
Magnesium „	1,4193	Freie Kohlensäure	28,9426

Die aufsteigenden Gase bestehen aus 99,74% CO_2.

(RWi. **41**. 1891. 73—80.) Sauer.

J. Curie u. G. Flausand, *Überblick über die Eruptivgesteine Algeriens.* Paläozoische Eruptivgesteine sind kaum vorhanden. Granit von Nedzoura ist vorjurassisch, andere Granite (Ménerville) u. Djebel Filfila sind tertiär. Überhaupt sind tertiäre Eruptivgesteine am häufigsten, da auch solche mesozoischen Alters so gut wie fehlen: eocäne Granitite, Granite u. Mikrogranite, untermiocäne Liparite, mittelmiocäne Andesite u. Basalte, jungmiocäne Rhyolithe, Trachytophyre u. Trachyandesite; im Pliocän erscheinen wieder Basalte, dann granitische Gesteine (Cherchell) u. Ophite. Die nachtertiären Eruptivgesteine Algiers sind wiederum Basalte. Anstehend sind die Granite seltener, meist nur in Geröllen in den tertiären Sedimenten anzutreffen, dagegen treten Liparite im ganzen Osten reichlich auf. Der Granit von Ménerville bildet ein 7—8 km langes, 1—2 km breites Band, ist ein Hornblendegranitit u. bildet sowohl Übergänge in normalem wie Turmalingranit. In der Umgebung von Collo bis zum Cap Bougaroni erstreckt sich ein ca. 350 km grofses Massiv verschiedener Eruptivgesteine: Mikrogranite mit Pinit u. Übergängen in felsitische und glasreiche Liparite; ihr Alter ist nach der Metamorphose anliegender Tertiärschichten postligurisch (jünger als Unteroligocän). Gleiches gilt von den ähnlichen Gesteinen

des Massivs vom Kap de Fer. In der Gegend von Cherchell tritt an vier, ONO angeordneten Punkten ein feinkörnig bis dichter, dem Alter nach oberpliocäner Quarzaugitglimmerdiorit auf. Bei Ain-Nouissy tritt inmitten einer mehr als 3 km weit zu Tage tretenden Gipsmasse ein ophitisches Gestein auf, welches metamorphe Erscheinungen hervorgerufen hat (Bildung von Albit, Wernerit, Quarz, Turmalin, Pyrit etc.) u. jungpliocän ist. Ähnliche ophitartige Gesteine sind noch an zahlreichen Punkten nachgewiesen u. früher zum Teil als Diorite u. Dolerite beschrieben worden (z. B. Beni Saf, Kap Noë, hier gabbroartig, Gegend von Msirda, hier mit Diallag u. grofsblätterigem Feldspat.) (Separatabdr. 91 S.; MJa. 1890. II. 402—6. Ref. MÜGGE.)

SAUER.

F. Katzer, *Zur geologischen Beurteilung der Trinkwässer von Wrschowitz bei Prag.* Es werden die aus dem Grauwackengebiete u. sandigen Alluvialterrain stammenden Gewässer miteinander verglichen. Dafs das W. aus dem Alluvialgebiete durchweg eine bessere Beschaffenheit zeigt, überrascht uns nicht, da die Grauwacken meist reichlich Schwefelkies u. überdies gewöhnlich organische Substanz enthalten; merkwürdig dagegen erscheint uns, dafs in 66 Fällen sich die Grauwackenwässer frei von Eisensalzen erwiesen (nur in zwei Fällen vorhanden), noch merkwürdiger aber, dafs überall Thonerde nachzuweisen war. Die weiteren Ausführungen haben nur ein lokales Interesse. (RWi. **41**. 81—96.) SAUER.

E. Cohen u. E. Weinschenk, *Meteoreisenstudien.* Der Liberalität des Wiener k. k. Hofmuseums verdanken Vff. zum Zwecke der Unters. reichliche Mengen teils Feil- u. Hobelspäne, teils Rostrinde, teils schöne Platten von folgenden Meteoreisenfunden: Magura, Glorieta Mountain, Wichita Co., Kokstad, Babs Mill, Ivanpah, Chupaderos, Sta. Rosa (Sancha Estate), Hex River Mts. (Kapkolonie), Hraschina, Misteca, Bohumilitz, Lenarto, Staunton, Tolerca, Joe Wright. Es galt Vff. hierbei, wenn möglich folgende Fragen zu entscheiden: Beschränkt sich der Cohenit (das eigentümliche Kohlenstoffeisen $(Fe, Ni, Co)_3C$) auf die Arvagruppe oder ist es, wie der Augenschein vermuten läfst, weiter verbreitet — sind Schreibersit u. Rhabdit bestimmte Verbb. — hat Kamazit (das sog. Balkaneisen) eine konstante Zus. mit etwa 7% Ni + Co — ist auch Tänit eine bestimmte Verb. — besitzt Cliftonit (Pseudomorphose von Graphit nach Diamant) eine gröfsere Verbreitung? Die Verarbeitung des Materiales erfolgte immer in gleicher Weise. Zunächst liefs man kalte HCl (1 : 20 W.) in der Kälte einwirken, um den Kamazit aufzulösen. Einwirkungsdauer zum Teil mehrere Monate; in einigen Fällen wurde stärkere Säure (1 : 10) verwendet. Hörte die Einw. auf, so wurde das Gelöste mit den herausgeätzten Fragmenten abgegossen u. die Säure erneuert. Das so gewonnene Material mufs sofort gereinigt werden (durch aufeinanderfolgendes Dekantieren mit W., A., Ä.), da es sonst anläuft.

Die Einw. der HCl ist auf die verschiedenen Komponenten des Meteoreisens eine sehr verschiedene. Am schnellsten geht der sogen. Wickelkamazit in Lsg., welcher sofort unter Ausscheidung feiner kohliger Partikel aufgelöst wird u. die eingeschlossenen Krystalle von Schreibersit u. Cohenit fallen läfst. Dann wird der übrige Kamazit teilweise gelöst, u. es resultieren aus ihm schwerer angreifbare Skelette, in welchen die zinnweifsen Tänitlamellen weit über den schwarzen Kamazit hervorragen, so dafs sie sich abheben lassen. Der mit vollendeter Einwirkung nach Auslesen der gröfseren Krystalle u. Blättchen verbleibende, aus kohligen Substanzen, kleinen zackigen Stücken Schreibersit, feinen Tänitblättchen, Cliftonit u. verschiedenen Mineralfragmenten bestehende Rückstand wird durch den Magnet weiter in einen magnetischen u. nicht magnetischen Teil zerlegt. Durch Auflösen von Tänit u. gewissen zackigen Fragmenten mit Kupferchloridchlorammon kann man hieraus Schreibersit, resp. Rhabdit isolieren, der unmagnetische Anteil wird mit konz. HCl behandelt, ge-

glüht etc. Was die angewandten Methoden der quantitativen Trennung betrifft, so wurde zur Bestimmung des C das Eisen in Kupferchloridchlorammon gelöst, nach Ansäuern mit HCl, um das Eisenhydroxyd zu lösen, der C abfiltriert; Cu durch Schwefelammon gefällt. Schreibersit wurde in Königsw. gelöst; für Tänit genügte schon angemessen konzentriertere HCl, welche gestattet, noch event. eingeschlossenes Phosphornickeleisen (Schreibersit) wenig angegriffen, abzutrennen. Vff. fanden, daſs bereits zwei- bis dreimalige Fällung des Fe durch essigsaures Natron genügt, um dasselbe Ni-frei zu erhalten. Nach dem Glühen u. Wägen wurde in HCl gelöst, mit Schwefelammon gefällt u. im Filtrate P_2O_5 bestimmt. Ni u. Co wurden sowohl als Hydroxyde als auch mit Natronlauge u. Bromwasser gefällt, nach dem Auflösen mit HCl durch salpetrigsaures Kali getrennt. Die Resultate sind folgende. Dem hexaedrischen Eisen, *Kamazit*, kommt sehr wahrscheinlich ein konstanter Gehalt an Ni + Co zu; diese schon früher von Cohen ausgesprochene Ansicht wird durch die Analyse des Hex River Eisens bestätigt; als mittlere Zus. noch 8 anderer Vorkommnisse ergiebt sich: Fe = 93,38, Ni + Co = 6,62, das ist $Fe_{14}Ni$ (93,11 Fe, 6,89 Ni). — Für das von Brezina der Capeisengruppe eingereihte Vorkommen von Babbs Mill ergab sich: Fe = 85,84; Ni = 12,51; Co = 1,65. Der Gehalt an Ni u. Co scheint hier zu schwanken. Das durch HCl gelöste Nickeleisen der beiden Vertreter der Arvagruppe [Magura (1) u. Wichita (2)] besitzt eine nahe übereinstimmende Zus. 1: Fe = 91,38; Ni = 7,71; Co = 0,91; 2. 91,67; 7,93; 0,40. Die in beiden Eisen vorkommenden Cohenitkrystalle bestehen aus:

	C	Fe	Ni	Co	
Magura	6,41	89,88	3,01	0,70	= $(FeNiCo)_3C$
Wichita	5,10	82,70	9,99	2,21	= $(FeNiCo)_4C$.

Die Zus. des Cohenits scheint demgemäſs zu schwanken; die diesem äuſserlich ähnlichen gröſseren Krystalle in Toluca, Glorieta Mt., Cranbourne, Bella Roca erwiesen sich als Schreibersit. — Magura gehört zu den wenigen Typen, deren Zus. u. Struktur in verschiedenen Teilen sehr wechselt. — Annähernd bestimmt wurde der Gehalt an Tänit in Toluca, 2,45%; Magura (cohenitarmes Stück) 0,12; Wichita 1,47; Joe Wright 1,74; Glorieta Mt. I. 4,94; II. 6,40; III. 4,35. Letzterer Fall lehrt die auch sehr schwankende Beteiligung von Tänit. Übrigens ist der Tänit selbst verschiedenartig; die eine Varietät, wozu Toluca (1), Wichita (2), Glorieta (3) gehört, ist reich an Ni + Co, zinnweiſs u. biegsam, die andere Varietät (Staunton 4) mehr graulich u. spröde, sowie kohlenstoffhaltig (vergl. folgende Analysen): Fe, Ni, Co, Cu: 1. 65,17; 34,39; 0,40; 0,14; 2. 65,54; 32,87; 1,59; —; 3. 63,04; 35,53; 1,43; —; 4. 73,10; 23,63; 2,10; —; dazu C 1,17.

Das Phosphornickeleisen kommt in dreierlei Form vor, in gröſseren sich nesterweise anhäufenden Krystallen, ferner in kleinen Platten, Körnern u. Flittern, endlich in langen Nadeln. Letztere dürften der von G. Rose als Rhabdit bezeichneten Varietät entsprechen, erstere beiden sind Schreibersit. Dieser ist zinnweiſs, stark glänzend, spröde, sehr vollkommen nach einer Richtung, weniger vollkommen nach zwei anderen Richtungen spaltbar, alle stehen senkrecht zu einander.

Drei neue Analysen des Schreibersits (Toluca 1; Glorieta 2; Hraschina 3) bestätigen die von Cohen früher schon ausgesprochene Ansicht, daſs dem Schreibersit die Formel $(FeNiCo)_3P$ zukommt.

	Fe	Ni	Co	P
1.	63,85	19,12	1,68	15,35
2.	63,54	19,69	1,23	15,54
3.	57,54	25,81	1,32	15,33.

Die Widerstandsfähigkeit des Schreibersits gegen verd. HCl ermöglichte es,

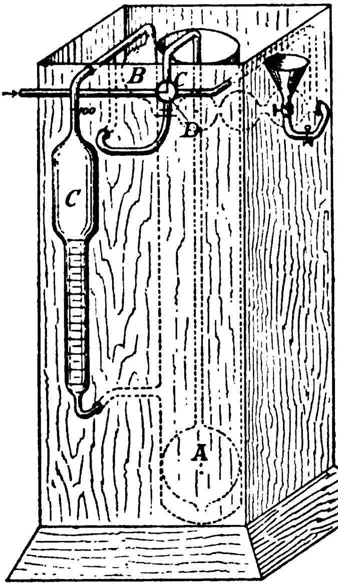
dessen Anteil ziemlich genau festzustellen. So erhielt man für: Toluca 1,17%; Chupaderos 1,41; Glorieta I. 2,68; II. 2,44; III. 7,87. Joe Wright 2,12; Wichita 6,07; Magura (cohenitarm) 1,45; (cohenitreich, Rostrinde) 0,09; Staunton (Rostrinde) 0,41; Hraschina (Feilspäne) 0,43.

Der mineralische unmagnetische Rückstand (Toluca 0,0054%, Magura 0,01 bis 0,0027%) erwies sich als Quarz, rhombischer u. monokliner Pyroxen, Cliftonit (Toluca), Chromit (Toluca u. Magura); ferner wurden noch Körnchen teils cordierit-, teils granatähnlich angetroffen. Da auch Meunier, Daubrée, Rose u. a. ähnlich zusammengesetzte Rückstände erwähnen, so dürfte diesen wahrscheinlich eine gröfsere Verbreitung in den Meteoreisen zukommen. (Ann. k. k. Hofmus. Wien. **6.** 131 bis 163. 1891.) Sauer.

Analytische Chemie.

W. Fresenius, *Zur Frage der Einführung des wahren oder der Beibehaltung des Mohr'schen Liters in der Mafsanalyse.* Vf. stimmt hinsichtlich obiger Frage mit den meisten Ausführungen Ost's (ChZ. **14.** 1747) überein, entscheidet sich jedoch bezüglich der zu bevorzugenden Einheit gerade für die entgegengesetzte Auffassung. Die Erwägung der vorliegenden Frage wurde dadurch veranlafst, dafs die Kaiserliche Normalaichungskommission dem Wunsche, auch Mafsgefäfse für chemischen Gebrauch zu prüfen u. mit einem Prüfungsatteste zu versehen, nicht entsprechen zu können glaubte, da es im Widerspruche zu den Vorschriften stehe, ein Gefäfs als ein Liter zu beglaubigen, welches ca. 2 ccm gröfser als ein Liter (Raum eines kg W. bei + 4°) ist. Das Mohr'sche Liter ist das Volum eines in der Luft mit Messinggewichten abgewogenen kg. W. von 17,5° C. Erwähnt sei noch, dafs im Sinne der bei der Begründung des metrischen Mafs- u. Gewichtssystemes befolgten Grundsätze das geprüfte Gefäfs obigen Raum bei der Temperatur des schmelzenden Eises besitzen mufs. Mohr hat aus folgenden Gründen seine Mafseinheit aufgestellt: 1. Man kann die Richtigkeit der Gefäfse leicht mit Hilfe von richtigen Gewichten kontrollieren. 2. Man kann mit diesen Mafsgefäfsen leicht das spez. Gewicht durch Wägung der abgemessenen Flüssigkeitsmengen bestimmen. 3. Eine Verwechselung der für Gase oder Fll. bestimmten ccm kann nicht vorkommen, da die zur Mafsanalyse bestimmten Gefäfse ihrer ganzen Form nach zum Messen von Gasen nicht verwendet werden können. — Besonderer Wert ist auf den Punkt 2, d. h. auf die Übereinstimmung der Gewichtseinheit mit der Volumeinheit unter den wirklichen Arbeitsbedingungen zu legen. Bei Einführung des wahren Liters ist diese Übereinstimmung nicht vorhanden, u. müfste diese Differenz berücksichtigt werden. Bei Bestimmung des spez. Gewichtes mittels Aräometer, Pyknometer, Mohr'scher Wage läfst sich das Gewicht einer abgemessenen Flüssigkeitsmenge oder das Volum eines abgewogenen Quantums in einfacher Weise nur unter Benutzung des Mohr'schen Systemes berechnen. Eine grofse Erschwerung in der Benutzung der bei 0° richtigen Mafsgefäfse würde beim Abmessen von Fll. z. B. von 17,5° C. durch die Korrektur für die Ausdehnung des Gefäfses von 0° bis 17,5° eintreten. Bei Vernachlässigung dieser Korrektur in der Praxis würde dann das Abgehen von dem eingebürgerten Mohr'schen Systeme eine Ursache für Ungenauigkeiten. Hinsichtlich der Aräometer wurde von der Normalaichungskommission dem praktischen Bedürfnisse Rechnung getragen u. dieselben nicht bei +4°, sondern bei einer mittleren Temperatur eingeteilt u. geprüft. Ebenso gut könnte auch eine offizielle Prüfung der nach Mohr'schem Systeme eingeteilten Gefäfse für die Mafsanalyse eingeführt werden, da die Rücksicht auf die praktische Verwendung der Mafsgefäfse zu gunsten des Mohr'schen Liters spricht. (ZA. **30.** 4. Heft. 461—65. Wiesbaden. Chem. Lab. vom Prof. R. Fresenius.) Wachter.

Kreidl-Fritsch, *Automatischer Saturationgasuntersuchungsapparat.* Bei Aufstellung des App. (Fig. 77) ist zuerst der Blechcylinder mit den Gefäfsen *A* u. *C* bei herausgenommener Hahnkücke auf ca. 8 cm, resp. bis zur Marke 100 vom oberen Rande mit W. und ebenso das Absorptionsgefäfs *B* mit Hilfe des seitlich am Apparate angebrachten Trichters mit ca. 35 ccm Kalilauge zu füllen. Verbindet man den vierten Schenkel des Hahnes *D* mit der Gasleitung u. bringt den Hahn in Stellung 1, so wird das einströmende Gas das in *A* enthaltene W. verdrängen u. endlich am unteren Ende in Blasen durch das *A* umgebende W. entweichen. So lange man den Hahn in Stellung 1 beläfst, tritt ununterbrochen Gas durch das Mefsgefäfs A und dasselbe enthält in jedem Momente ein genau abgemessenes Volum frisches Gas. Sobald man aber den Hahn in Stellung 2 bringt, ist das Mefsgefäfs mit dem Kaliapparat verbunden. Das dasselbe umgebende W. dringt in dasselbe ein u. treibt das darin enthaltene Gasvolum durch den Kaliapparat, in welchem die CO_2 absorbiert wird, in das äufsere Mefsgefäfs *C*, aus welchem wiederum eine dem nicht absorbierten Gase entsprechende Menge W. verdrängt wird. Das darin noch verbleibende Volum W. zeigt zugleich in Prozenten die im Saturationsgase enthaltene Menge CO_2 an.



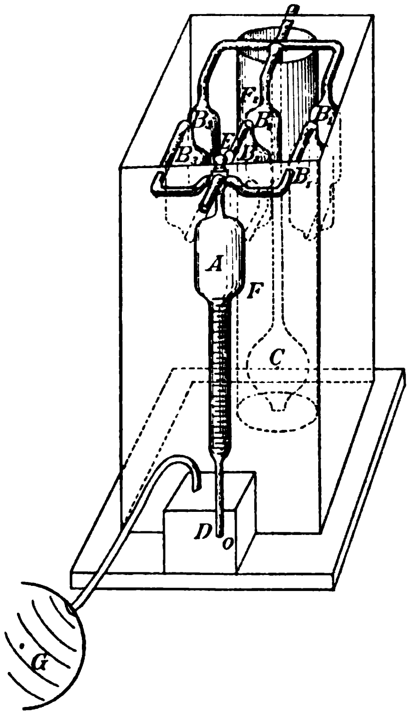


Fig. 77.

Fig. 78.

Nach Ablesung der Prozente genügt die Drehung des Hahns in Stellung 3, um das Mefsgefäfs *C* mit der äufseren Luft zu verbinden, wodurch das in demselben enthaltene Gas von dem W. in dem Blechcylinder verdrängt wird, bis Gleichgewicht im ganzen Apparate herrscht und sich dieser wieder in seiner Anfangsstellung befindet. Die ganze Analyse erfordert daher blofs drei Drehungen eines Hahnes und dauert längstens zwei Minuten. (BöZ. **15.** 532—34. 1/9.) Sachsse.

Kreidl-Fritsch, *Rauchgasuntersuchungsapparat.* Der Apparat (Fig. 78 S. 885) besteht im wesentlichen aus folgenden Bestandteilen: 1. Aus einem graduierten, Prozente angebenden Meſsgefäſse *A*. 2. Aus drei Absorptionsgefäſsen für CO_2, O u CO. 3. Aus einem im Blechcylinder *F* unverrückbar aufgehängten Gefäſse *C*. 4. Aus einem an der vorderen Bodenseite des Apparates angebrachten Blechgefäſse *D*. 5. Aus einem Fünfweghahn *E*. Das Gefäſs *A* ist an der Stelle seines Nullpunktes in das Gefäſs *D* eingesetzt und mündet daselbst beinahe am Boden. An der Stelle des Punktes 100 steht das Gefäſs *A* mit dem einen Schenkel des Fünfweghahns in Verb., während die drei anderen Schenkel des Hahns zu je einem Absorptionsgefäſse B_1, B_2, B_3 führen und der fünfte Schenkel der Gaszuleitung in das Gefäſs *A* dient. Jedes der drei Absorptionsgefäſse wird aus zwei nach unten miteinander kommunizierenden Räumen gebildet, von denen der mit dem Fünfweghahn verbundenen zur Vergröſserung seiner inneren Oberfläche mit Glasröhren gefüllt ist. Alle Absorptionsgefäſse sind mit dem Rückdruckgefäſse *C* verbunden. Man füllt zunächst das Gefäſs *F*, bei offener Stellung des Fünfweghahns gegen *A* mit reinem W., wobei sich auch *C*, dessen unteres Ende offen ist, bis auf gleiche Niveauhöhe wie *F* mit W. füllt. Zur Füllung der drei Absorptionsgefäſse verbindet man den freien Rohransatz eines derselben mit einem Schlauch u. Trichter und gieſst 65 ccm der Absorptionsflüssigkeit ein. Man muſs dabei so verfahren, daſs nur ein kleines Volum der Absorptionsflüssigkeit in den zweiten äuſseren Raum des Absorptionsgefäſses dringt, während das gröſsere Volum derselben den dem Hahne zunächst gelegenen Raum allmählich bis zur Marke *c* anfüllt. Ist diese Arbeit beendet, so bringt man auch noch in das äuſsere Blechgefäſs ca. 70 ccm reines W.

Man verbindet zunächst den Schenkel *a* des Hahnes mit der Gasleitung u. stellt den Hahn auf offen gegen *A*, bis man sicher annehmen kann, daſs alle in *A* enthaltene Luft durch das zu untersuchende Gas verdrängt ist, worauf man *A* mit dem ersten Absorptionsgefäſse verbindet. Drückt man nun mit dem Kautschukballon *G* Wasser nach *A*, so muſs das in *A* enthaltene Gas in das Absorptionsgefäſs übertreten und drückt den gröſseren Teil der Absorptionsflüssigkeit in den zweiten Raum, während die Luft durch *C* entweicht. Läſst man mit dem Drucke an *G* nach, so treibt das aus *F* durch *C* eindringende W. das Gas wieder aus dem Absorptionsgefäſse nach *A*. Nachdem dieses Verfahren mehrmals wiederholt ist, wird endlich alle Kohlensäure absorbiert sein, während das Gefäſs *A* entsprechend dem Volum der absorbierten CO_2 zum Teil mit W. gefüllt bleibt. Man liest die in *A* befindliche Wassermenge ab u. erhält damit die Prozente CO_2. Wie leicht ersichtlich, erhält man durch Wiederholung dieses Verfahrens mit dem zweiten u. dritten Absorptionsgefäſs auch die Prozente O, bez. CO. (BöZ. **15**. 534—38. 1/9.) SACHSSE.

Julius Weiss, *Eine neue mikrochemische Reaktion der eosinophilen Zellen (Ehrlich).* Die Färbung der grob granulierten Zellen, die wegen ihrer Affinität zum Eosinfarbstoffe als eosinophile Zellen bezeichnet werden, führt Vf. auf folgende Weise aus. Die mit einer dünnen Blutschicht beschickten Deckgläschen werden auf 115° erhitzt u. 24 Stdn. lang in eine einprozentige alkoh. Vanillinlsg. gebracht, darauf mit verd. H_2SO_4 (1 : 1), welche einige Tropfen Ferrisulfatlsg. enthält, betropft. Nach 10—20 Min. legt man das Deckglas auf einen Objektträger, welcher ebenfalls mit der Ferrisulfatschwefelsäurelsg. beschickt ist. Die roten Blutzellen erscheinen (bei Immersionsvergröſserung) in ihrer natürlichen Hämoglobinfarbe, die Leukocyten blaſs u. ungefärbt, ebenso ihre Kerne nicht tingiert, dagegen die eosinophilen Zellen mit violettblau gefärbten Granula. Die eben erwähnte Farbenreaktion eignet sich auch als Rk. auf Eiweiſskörper, indem die aromatischen Aldehyde die Fähigkeit besitzen, mit Eiweiſssubstanzen in Ggw. eines Kondensationsmittels (H_2SO_4) u. eines Sauerstoff abgebenden Körpers (Ferrisulfat) typische Farbenreaktionen zu liefern.

Nachdem REICHL und MIKOSCH (**90**. II. 474) die Vanillinschwefelsäure-

reaktion als nur den Eiweifskörpern zukommend gefunden hatte, sah Verfasser zu, ob nicht auch die Spaltungsprodukte derselben die Reaktion geben. Die Spaltungsprodd. der aliphatischen Reihe, Aldehyde u. Säuren, Asparagin, Leucin, Glutaminsäure, Inosit gaben keine Farbenerscheinung, ebensowenig die aromatischen Spaltungskörper mit der Gruppe Phenol, Phenyl u. Indol. Wohl aber färbte sich das Skatol, in alkoh. Lsg. mit Vanillin, verd. H_2SO_4 u. Ferrisulfat erwärmt, violett, woraus hervorgeht, dafs die Skatolgruppe diese Rk. bedingt. Vf. betrachtet die eosinophilen Granula des Blutes als Eiweifskörper, was zu der Ansicht Ehrlich's im Gegensatze steht. Warum nicht auch der Protoplasmaleib u. die Kerne der übrigen Leukocyten die typische Vanillinfärbung annehmen, diese Frage sucht Vf. an der Hand botanischer Erfahrungen zu erklären, wonach das Cytoplasma (Substanz der Zelle) junger, noch wachstumsfähiger Zellen die bekannten mikrochemischen Rkk. geben, dagegen das Nucleoplasma älterer Gewebe (Kernsubstanz) diese Rkk. nicht darbieten. Nach Reichl u. Mikosch liegt hierfür als Grund vor, dafs an der Zus. alten Cytoplasmas solche Eiweifskörper teilnehmen, welche bestimmte Eiweifsrkk. gar nicht oder nur in sehr schwachem Mafse zeigen. Aufs Blut übertragen, würde dieser Satz so lauten, dafs nur die Körnerzellen mit der spezifischen Tinktionsneigung fürs Eosin als junge, noch wachstumsfähige Zellen Eiweifskörper enthalten, welche die Farbenreaktion nicht liefern, in einer Weise im Zellplasma gebunden u. verteilt erscheinen, dafs diese Art der Verbindung u. Verteilung das Eintreten der Rk. unmöglich macht. (Cm. **29**. 722—24. 743—55. 3. u. 10/10. [Sept.] Wien. II. Med. Klin.)

Proskauer.

J. **Arebarow**, *Über die Bestimmung der organischen Stoffe der Luft vermittels Kaliumpermanganat.* Vf. läfst abgemessene Luftmengen durch eine 39 cm lange u. 1 cm weite Eprouvette aus Glas gehen, die mit doppelt durchbohrtem, mit zwei Glasröhren versehenem Gummistöpsel versehen ist, und eine mit H_2SO_4 angesäuerte Chamäleonlsg. enthält. Die bis zum Boden der Eprouvette reichende Röhre ist unten erweitert und innen abgeschliffen, so dafs eine kleine, an der äufseren Oberfläche abgeschliffene Glasröhre luftdicht in dieselbe eingefügt werden kann. An dem ebenfalls abgeschliffenen anderen Ende der kleinen Röhre sind mit dem Diamant Rinnen angebracht, über welche eine etwa $1^1/_2$ cm lange Glaskappe gestülpt ist. Die Luft tritt alsdann bei der Aspiration durch diese Rinnen in sehr feinen Blasen aus; die kleine Glasröhre u. Kappe schützen vor Verstopfung mit Manganoxydverbb. Man saugt am besten die zu unters. Luft durch drei solcher Eprouvetten; dieselben enthalten je 10 ccm $KMnO_4$-Lsg. und werden während des Vers. in einem Wasserbade z. B. auf 43° erwärmt. Die Konzentration der $KMnO_4$-Lsg. betrug 0,395 g in 500 ccm, die der Oxalsäure, mit welcher erstere titriert wird, 0,7875 g im Liter; 10 ccm Oxalsäure entsprechen 0,1575 mg $KMnO_4$, bez. 0,02 mg O. Die $KMnO_4$-Lsg. wird entsprechend verd., mit 2,5 ccm verd. H_2SO_4 (1:3) gekocht u. nach dem Abkühlen in die Eprouvetten eingefüllt. Durch das Ansäuern tritt die Endrk. scharf auf. Alle für die Verss. benutzten Gläser, Röhren u. Porzellanschalen müssen durch Sieden mit verd. $KMnO_4$-Lsg. vor dem Vers. vollständig von oxydierbaren organischen Stoffen befreit werden, und soll die Durchführung der Verss. auf eine und dieselbe Weise geschehen, damit die unvermeidlichen Fehler konstant bleiben. Mit der Konzentration der $KMnO_4$-Lsg. wächst auch die Ungenauigkeit der Methode, obgleich die mit starken Lsgg. bestimmten Mengen von organischen Stoffen in der Luft gröfser als jene bei verdünnten Lsgg. sind. Die beste Konzentration ist ca. 0,026 mg $KMnO_4$ i. L. Man kann durch die geschilderte Methode den Unterschied im Gehalte der Luft an organischen Substanzen für verschiedene Wohnräume konstatieren, wenn der Unterschied mindestens 25% beträgt. (AH. **13**. 229—46. München. Hyg. Inst.) Proskauer.

G. **Denigès**, *Über den Nachweis von schwefliger Säure und über ein neues Verfahren, mikrochemisch diese Verbindung zu charakterisieren.* Hält man einen mit

Chlorbariumlsg. und Chlor- oder Bromwasser oder Jodjodkaliumlsg. benetzten Glasstab in die Gasatmosphäre, in der man SO_2 konstatieren will, hinein, so bildet sich $BaSO_4$, welches mkr. in länglichen, viereckigen, vereinzelt oder in kreuzförmig über einander gelagerten Krystallen erscheint. Selbstverständlich mufs bei Benutzung dieser Methode H_2SO_4 ausgeschlossen sein. Besser ist das Verfahren, welches die Bildung der Verbb. von Metallsulfiten mit primären aromatischen Aminen, welche Vf. (Thèse de la Fac. des Sc. de Paris 1891. 2/7.) beschrieben hat, benutzt; besonders dazu geeignet ist die Verb. des Kadmiumsulfits mit Anilin. Eine gesättigte $Cd(NO_3)_2$-Lsg. wird mit 20 ccm einer Lsg. von Anilin (20—25 g i. l.) versetzt; vor der Benutzung wird diese Lsg. mit Essigsäure angesäuert. Ein damit benetzter Glasstab wird in die auf SO_2 zu unters. Atmosphäre gehalten; bei Ggw. von SO_2 bekleidet sich der Glasstab mit Krystallen, die unterm Mikroskop als reguläre, hexagonale Lamellen erscheinen. (JPCh. [5.] **24.** 284—90. 1/10.) PROSKAUER.

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Verbb., welche die Atomgruppe CS enthalten.* Bei Einw. von Schwefel auf gewisse Verbb., welche die Methylengruppe enthalten, werden die beiden Wasserstoffatome des Methylens durch Schwefel ersetzt. Man erhält so durch Erhitzen von Schwefel mit Benzylanilin auf 220° Thiobenzanilid (Schmp. 98°), aus Tetramethyl- und aus Tetraäthyldiamidodiphenylmethan das Tetramethyl- und das Tetraäthyldiamidothiobenzophenon. Beide Verbb. besitzen keinen konstanten Schmelzpunkt. Das Methylderivat ist identisch mit dem in den Ber. d. chem. Ges. XX S. 1731 beschriebenen, das Äthylderivat mit dem in der Patentschrift Nr. 39074 genannten Körper. (Pbl. **12.** 637. DRP. 57963. 1/8. 90.)

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld, *Darstellung von beizenfärbenden Hydrazinfarbstoffen aus Dioxyweinsäure.* Wendet man bei der Darst. von Hydrazinfarbstoffen nach Art der Tartrazine (Patent Nr. 34294) an Stelle von Hydrazinsulfosäuren die Hydrazincarbonsäuren an, so erhält man echte, beizenfärbende Farbstoffe, welche sich im Gegensatz zum Tartrazin infolge der in ihnen enthaltenen Carboxylgruppe zum Drucken eignen, wenn man sie mit Chromsalzen fixiert. Zur Verwendung gelangen die Hydrazine der m-Amidobenzoësäure, m-Amidosalicylsäure und p-Amidosalicylsäure; dieselben liefern bei der Kondensation mit Dioxyweinsäure gelbe bis braunrote Farbstoffe. (Pbl. **12.** 664. DRP. 58069. 17/11. 89.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Darstellung von Diphenyldiamidodiphenylmethan.* Wendet man bei der im Hauptpatent beschriebenen Rk. sekundäre Basen an Stelle der primären an, so erhält man dementsprecheud sekundäre Basen der Diphenylmethanreihe. So kondensiert sich Diphenylamin mit Formaldehyd zu dem Körper $C_{25}H_{22}N_2$, dem Diphenyldiamidodiphenylmethan. Dasselbe scheidet sich aus dem Reaktionsgemisch als feste krystallinische Masse aus, die sich beim Stehen an der Luft gelbbraun färbt. Fast in allen indifferenten Lösungsmitteln ist es unlöslich, nur in aromatischen Basen löst es sich leicht; in verdünnten Säuren ist es unlöslich, in konzentrierter Schwefelsäure löst es sich beim Erwärmen unter Bräunung. (Pbl. **12.** 712. DRP. 58072. 18/3. 90. — II. Zus. Pat. zu 53937. 27/11. 89. C. **91.** I. 480 u. I. Zus. Pat. zu 55565. 14/1. 90. C. **91.** I. 1072.)

H. Koch, Marburg, *Darstellung von Azofarbstoffen aus einer neuen Naphtoltrisulfosäure.* Aus der in der Patentschrift Nr. 38281 beschriebenen Naphtalintrisulfosäure erhält man durch Nitrieren und darauffolgenden Ersatz der Nitro- durch die Hydroxylgruppe eine Naphtoltrisulfosäure. Zum Unterschied von der Naphtoltrisulfosäure des Patents Nr. 22038 vereinigt sich die neue Naphtoltrisulfosäure mit allen Diazoverbb. ohne Ausnahme; die so entstehenden Azofarbstoffe sind durch ihre klare und rein blaustichige Nuance, sowie durch Lichtechtheit ausgezeichnet. Durch Wasserabspaltung geht die neue Naphtoltrisulfosäure in ein inneres Anhydrid über unter Bildung einer Naphtosultondisulfosäure. (Pbl. **12.** 712. DRP. 58076. 23/4. 90.)

Schlufs der Redaktion: den 11. Nov. 1891.

Chemisches Central-Blatt.

1891 Band II. No. 23. 2. Dezember.

Analytische Chemie.

Th. Salzer, *Zur Jodprüfung.* Im Anschlufs an seine frühere Mitteilung (**91**. II. 499) führt Vf. an, dafs er es sehr störend bei der Prüfung von Jod auf Brom- und Chlorgehalt empfand, dafs der mit $AgNO_3$-Lsg. und überschüssigem NH_3 versetzte Jodauszug meist kein klares Filtrat lieferte, also auch kein sicheres Urteil zuläfst. Man soll die wss. Jodlsg. mit überschüssiger $AgNO_3$-Lsg. tüchtig schütteln, absetzen lassen, nach dem Abdekantieren der darüber stehenden Fl. den Nd. mit einer Mischung von 1 ccm NH_3 und 9 ccm W. schütteln und dann die klar abgegossene oder filtrierte Lsg. mit HNO_3 übersättigen. Bei Abwesenheit von Cl oder Br bleibt die Fl. klar. (PZtg. **36**. 622. 3/10.) PROSKAUER.

Allen Hazen und **Harry W. Clark**, *Über die Bestimmung der Nitrate im Wasser* (Forts. zu **91**. II. 429). Bei der Bestimmung der Nitrate durch Reduktion von Aluminium ist es nicht nötig, das entwickelte Wasserstoffgas in Säure zu waschen, um alles damit übergerissene NH_3 zurückzuhalten; es genügt, für den Verlust 2% des gefundenen NH_3 in Anrechnung zu bringen. Eine Dest. des durch Reduktion aus den Nitraten entstandenen NH_3 ist überflüssig, weil die meisten W. durch reduzierende Wirkung des Wasserstoffs u. die Ggw. von Alkali für die kolorimetrische Prüfung mit NESSLER'schem Reagens genügend geklärt sind; durch Anwendung von CO_2-freiem W. zur Verdünnung wird vermieden, dafs aus der alk. Lsg. sich Thonerde ausscheidet, was schädlich wäre, weil die Thonerde die Fl. trübt u. NH_3 fixiert. Zur vollständigen Reduktion der in 50 ccm enthaltenen Nitrate u. Nitrite genügen bei 20° und einem Gehalt von 1—10 Tln. Nitratstickstoff in einer Million Teilen W. 0,4 g Aluminium. Je höher die Temperatur ist, um so mehr von dem entwickelten Wasserstoff ist unwirksam, und um so mehr Aluminium ist zur vollkommenen Reduktion erforderlich. Auch ein grofser Überschufs an Ätzkali beschleunigt die Wasserstoffentwicklung u. vermindert deren Wirkung. In den natürlichen Wässern erfolgt die Auflösung des Aluminiums langsamer, u. die Reduktion ist dadurch vollkommener als in Lsgg. von Salpeter in destilliertem W. In Wässern, die sehr viel Albuminoidstickstoff enthalten, wird ein geringer Teil desselben, 2—4%, bei der Behandlung mit Aluminium als NH_3 abgespalten; diese Fehlerquelle ist aber bei den meisten Oberflächen- und Grundwässern zu vernachlässigen. Bei sehr viel organischer Substanz, wie sie in Abwässern vorhanden ist, werden vorhandene Nitrate zunächst zu Nitriten reduziert, u. wenn letztere in solchem W. nach der Reduktion fehlen, kann man daraus auf Abwesenheit der Nitrate im ursprünglichen W. schliefsen. (JACh. Juni 1891; ChN. **64**. 162—64.) BODLÄNDER.

P. Soltsien, *Analytische Praxis.* Vf. berichtet über die *Prüfung verschiedener Öle.* Behandelt man dunkles russisches *Mineralöl* mit Schwefelsäure, dann mit PAe., so nimmt letzterer das gereinigte Öl mit starker Fluoreszenz auf, bei Behandlung mit Salpetersäure ist das in PAe. l. Öl dunkler. Ä. l. in beiden Fällen auch die braunen harzigen Ausscheidungen. Vaselineöl verhält sich mit Schwefelsäure u. PAe. ähnlich. *Harzöl* wird von Schwefelsäure gebräunt, die Fluoreszenz des in PAe. l. Anteils tritt stärker hervor. Rauch. Salpetersäure ist nicht anwendbar, weil sie heftig angreift. Bei Mischungen der genannten Öle mit verseifbaren Ölen schüttelt man

nach Behandlung mit Schwefelsäure mit PAe. und prüft dessen Verdunstungsrückstand. Für *Leinöl* sind physikalische Merkmale zur Prüfung geeignet. Ein dünner Anstrich des Öles auf Glas mufs in 7 Tagen bei Zimmertemperatur getrocknet sein. Gutes Leinöl darf sich bei —12° noch nicht trüben, bei —16° noch nicht zu erstarren beginnen, recht gutes Öl ist selbst bei —18° noch klar und dünn. Weiter ist die Prüfung der abgeschiedenen Fettsäuren u. die Prüfung des Öles auf Schwefelgehalt wichtig. Reines Leinöl giebt keine Schwefelreaktion, geringe Mengen Schwefel kommen in käuflichem Leinöl allerdings nicht selten vor und sind zurückzuführen auf zufällige Verunreinigungen der Leinsamen mit Cruciferensamen. Auch kann der S-Gehalt durch Verwendung von Schwefelkohlenstoff bei der Extraktion oder von zugesetztem Paraffinöl (Weifsenfelser) herrühren. Es ist ferner wichtig, den mit Silbernitrat nach der SCHNEIDER'schen Probe erhaltenen Nd. zu prüfen, ob er aus Schwefelsäure oder metallischem Ag besteht. Baumwollsamenöl verursacht z. B. eine Abscheidung des letzteren. (VDN.; PCH. **32.** 570—71. 1/10.) SACHSSE.

R. Kobert, *Nachweis von Fermenten und Giften im Blute.* Zur Isolierung von eiweifsähnlichen Giftstoffen im Blute bedarf man eines Reagens, welches nur das Hämoglobin oder, richtiger gesagt, das Arterin u. Phlebin, d. h. die im Blute enthaltenen Muttersubstanzen des Hämoglobins u. Oxyhämoglobins koaguliert, die übrigen Eiweifsstoffe des Blutes aber in keiner Weise alteriert. Als ein solches kann nach dem Vf. der chemisch reine Zinkstaub angesehen werden, der aufserdem bei stinkendem Blut den Vorteil hat, dafs er dasselbe geruchlos macht. Bedingungen, welche für die Zinkfällung erfüllt sein müssen, sind folgende: Bei ganz frischem, eben aus der Ader gelassenem Blute normaler Tiere u. Menschen ist es nötig, die Alkaleszenz desselben vor dem Zinkzusatze bis zur Neutralität abzuschwächen. Beim Stehen an der Luft oder in der Leiche, sowie bei Krankheiten geht jedoch binnen 1—2 Tagen die Alkaleszenz meist schon allein so weit herunter, dafs das Zink ohne vorbereitende Neutralisierung zugesetzt werden darf. Bei Blut von Menschen mit Lungenvergiftung ist ebenfalls eine Neutralisierung vorzunehmen. Dasselbe gilt vom Leichenblute, in welchem sich Ammoniak gebildet hat. Das Blut mufs ferner frei von Methämoglobin sein, anderenfalls mufs man das Blut unverdünnt und ungeschüttelt stehen lassen, bis es verschwunden ist. Das Blut mufs mit W. mindestens fünffach verdünnt sein. Die Menge des Zinkstaubes mufs mindestens die Hälfte vom Gewichte des ursprünglichen Blutes ausmachen. Das Gemisch von Blut, W. und Zinkstaub mufs in einer Flasche energisch geschüttelt werden, wobei eine homogene schaumige M. entsteht. Die Masse wird nun filtriert, der Rückstand kann beliebig mit W. ausgewaschen werden. Das Filtrat ist frei von Hämoglobin, enthält jedoch den gelblichen Serumfarbstoff, und etwas Zink, falls im Blute organische Säuren vorhanden waren, deutlich, sonst nur in Spuren. Aufserdem hat man im Filtrate alle Glykoside, Alkaloide, Toxalbumine, Enzyme, Amide etc. Will man die Wirkung des Filtrates auf Tiere untersuchen, so braucht man nur eine Probe davon mit einem Tropfen Schwefelnatriumlösung zu schütteln u. das Schwefelzink zu beseitigen, um dann das Filtrat einem Tiere einimpfen zu können. Mikroorganismen werden im Blutkuchen zurückgehalten.

Um die Brauchbarkeit der Methode zu prüfen, wurden zu abgemessenen Blutmengen von 30—50 ccm Dosen von 0,5—1,0 mg Strychnin, Atropin, Sapotoxin, Cadaverin etc. zugesetzt und aus dem Filtrate ohne Mühe wieder abgeschieden. Auch zugesetztes Pepsin liefs sich wiedergewinnen. Weiter hat Vf. seine Methode bei Alkoholvergiftung und Schwefelsäurevergiftung mit Erfolg angewandt. Im Blute Kranker, welche an bakteriellen Krankheiten gestorben waren, liefsen sich reichliche Mengen von alkaloidischen Stoffen nachweisen, auch zum Nachweise von Zucker liefs sich die Zinkfällung mit Erfolg verwenden. Namentlich wird es sich auch empfehlen,

bei tödlich verlaufenden Tetanus- u. Diphteriefällen das Blut auf den giftigen Eiweifsstoff zu untersuchen. In den bakteriellen Tierkrankheiten wird man ebenfalls nach den Giftstoffen des Blutes in bequemerer Weise suchen können. Es ist sogar nicht ausgeschlossen, die auf solche Weise gewonnenen Blutfiltrate in der Weise des KOCH'schen Mittels zu Präventivimpfungen zu verwerten.

Wie oben erwähnt, mufs das Blut zum Gelingen der Zinkfällung frei von Methämoglobin sein. Das Methämoglobin verliert bei Berührung mit Zinkstaub seine braune Sepiafarbe und wird zu alkal. Methämoglobin, welches rot aussieht und nur langsam durch Reduktion in Hämoglobin übergeht. Für das Gelingen der Zinkfällung mufs das Zink frei sein von Eisen u. anderen Metallen. Metallisches Eisen hindert die Zinkfällung. Der Gehalt des Zinkstaubes an Zinkoxyd stört die Fällung nicht, begünstigt sie aber auch nicht. (VDN.; PCH. **32**. 566—69. 1/10. Dorpat.) SACHSSE.

G. Panajotow, *Über die Nachweisung der türkischen Geraniumessenz im Rosenöl.* Türkische Geraniumessenz (aus Indris Jaghi) giebt mit fuchsinschwefliger Säure nach 2 Stunden blaue Färbung, Rosenöl rote Färbung, welche die Blaufärbung nicht verdeckt. Geraniumessenz giebt mit konz. H_2SO_4 eine braunrote Fl., welche durch 95%-ig. A. unter Abscheidung gelber, fettiger Flocken sich trübt, während die Fl. rot wird. Rosenöl giebt auch braunrote Fl. mit konz. H_2SO_4, sie löst sich aber in A. klar und fast farblos. (B. **24**. 2700—1. 21/9. [10/8.] Sofia.) WAGNER.

H. C. Plaut, *Über die Beurteilung der Milch nach dem Verfahren der Säuretitrierung.* Die Säuretitrierung in der Milch nach SOXHLET fällt höher aus, als diejenige nach PFEIFFER (Analyse der Milch 1887). Vf. verwendet statt der Alkalilsg. Barytlsg., von der 1 ccm 5 mg SO_3 entspricht. In zwei Kölbchen von 100 ccm Inhalt werden je 25 ccm der gut umgeschüttelten Milch gebracht; das eine der Kölbchen wird zum Fntfernen der CO_2 bis zum einmaligen Aufkochen erhitzt u. abgekühlt. Man fügt 1 ccm 2%ig. alkoh. Phenolphtaleïnlsg. hinzu u. titriert dann mit der Barytlauge aus. Durch dieses Verfahren wird der Einflufs der in der Milch gel. CO_2 eliminiert. Vf. bestimmte ferner das „Inkubationsstadium" der Milch, d. h. die Periode, in der zwar eine Vermehrung der Säurekeime stattfindet, die Milch aber auf ihrem Anfangssäuretitre verharrt. Vf. fand im allgemeinen die Angaben SOXHLET's darüber bestätigt. Zur Ermittelung der Inkubationsperiode kann man so verfahren, dafs man zunächst von der zu untersuchenden Milch die Acidität im gekochten u. im ungekochten Zustande bestimmt, sodann 120 ccm dieser Milch in Wasser von 40° C. und unter Umrühren auf 37° bringt; darauf stellt man die Milch mit nasser Watte überdeckt in den Brütofen und läfst sie stehen. Nach 3, bezw. 5 Stunden werden zwei Proben zu 25 ccm herausgenommen und titriert. Frisch und reinlich gemolkene Milch hält sich mindestens 5 Stunden lang unverändert im Brütofen, dagegen zeigt unreinlich gemolkene Milch nach dieser Zeit schon eine beginnende Zunahme an Säure. Jede Milch, welche sich im letzten Drittel der Inkubation befindet, zeigt nach 2 Stunden (gekochte und ungekochte Probe) eine geringe Erhöhung der Säuremenge im Vergleich zur Anfangstitrierung, nach 3 Stdn. starke Zunahme der Säure, wogegen eine Milch, die das Inkubationsstadium bereits überschritten hat, schon nach der ersten Std. auch bei Zimmertemperatur Säurezunahme zeigt. Die Zunahme des Keimgehaltes beim Stehen bis 8 Stunden verändert oft den Säuregehalt nicht, weshalb Vf. erstere nicht als Kriterium für den sanitären Wert der Milch ansieht. Mafsgebend würde hier nur die Zahl der pathogenen oder Toxine bildenden Keime sein. Dagegen giebt die Säuretitrierung einen Anhalt. In allen Fällen wo Milch einen Säuretitre zeigt, der etwa 20 mg höher ist, als Milchsorten für gewöhnlich im frischen Zustande zu zeigen pflegen, kann man annehmen, dafs sich die Milch nicht mehr in der Inkubationsperiode befindet. Ebenso kann die Menge der entwichenen CO_2 uns Auskunft

geben, ob wir es mit frischer Milch zu thun haben. Die Säuremenge der Milch beim selben Individuum ist eine sehr konstante, schwankt aber bei verschiedenen Tieren doch recht bedeutend, weshalb man von Zeit zu Zeit den Säuregehalt der frischen Milch kontrollieren mufs. Die Acidität hängt von der Temperatur, aber auch von der Behandlung der Milch in den Molkereien ab, so z. B. wirkt das Seihtuch schädlich. Säurebestimmungen lassen sich auch anwenden, um in den Kuhställen an den einzelnen Tieren über Stoffwechselanomalien Aufschlufs zu bekommen, da es sich zeigt, dafs in letzterem Falle der Anfangssäuregehalt der Milch gewöhnlich ein verhältnismäfsig sehr niedriger ist. In Kindermilch- u. Milchkonservierungsanstalten soll nur ungeseihte oder zentrifugierte Milch verkauft werden. Das Melken soll nur unter gewissen vom Vf. näher dargelegten Reinlichkeitskautelen geschehen, und Milch, die nach 3-stündigem Stehen bei 35° C. Säurezunahme zeigt, als Kindermilch keine Verwendung finden. (AH. **13.** 133—72.) PROSKAUER.

Wegmüller, *Über die Methoden zur Bestimmung der Gesamtalkaloide in den Chinarinden.* Zwecks Aufstellung einer brauchbaren Vorschrift für die Pharm. helvetica hat Vf. die Methode von E. SCHMIDT (Pharm. Chem. II. 1241) — (eine Modifikation der MEJER'schen Methode (Ar. 1882) —, die Methode der Pharm. german. III. u. das Verfahren von HAUBENSAK (**91.** I. 1006) miteinander verglichen. Die letzte Methode ergab bei weitem die höchsten Zahlen u. einen Alkaloidrückstand von ausgesprochenem Krystallisationsvermögen, welcher sich klar in angesäuertem W. löste, so dafs eine starke Verunreinigung durch Nichtalkaloide jedenfalls ausgeschlossen ist. Die HAUBENSAK'sche Methode wird daher als die zur Zeit beste empfohlen. (SchwW. **29.** 363—66. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) HEFELMANN.

W. E. Stone, *Quantitative Bestimmung des Furfurols und der Pentosen.* Furfurol bildet das charakteristische Zersetzungsprodukt der Pentosane, d. h. derjenigen gummiartigen Körper, von welchen sich die Pentosen ableiten lassen. Solche gummiartige Körper, Pentosane, sind in den gebräuchlichen Futterstoffen weit verbreitet u. äufsern einen unliebsamen Einflufs auf die übliche Berechnung des Futterwertes, insofern dieselben die meisten Kohlehydratreaktionen liefern, aber in ihrem physiologischen u. analytischen Werte von den Kohlehydraten abweichen. — Zur Bestimmung des Furfurols verfährt Verf. nach TOLLENS u. DE CHALMOT (**91.** I. 764) mit einigen Abänderungen wie folgt: 2—5 g fein gemahlene Substanz giebt man in einen 200 ccm-Fraktionskolben mit 100 ccm HCl (D. 1,06). Man destilliert das Gemisch u. fängt das Destillat im graduierten Cylinder auf. Sobald 10 ccm übergegangen sind, ersetzt man diese durch Zulassen von 10 ccm HCl (D. 1,06) aus einem graduierten 100 ccm-Hahntrichter, u. setzt dieses Verfahren so lange fort, als das Destillat mit Anilinacetat Rotfärbung liefert. Der Fraktionskolben kommt direkt auf ein Drahtnetz zu stehen, nicht in ein Bad aus ROSE'schem Metall, u. die Flamme wird so reguliert, dafs in 5 Min. 10 ccm überdestillieren. Die Destillation dauert ca. 2 Stdn. Man sammelt die vereinigten Destillate zur Absättigung der freien Säuren in einer festes Na_2CO_3 enthaltenden geräumigen Flasche, säuert gegen Ende der Operation schwach mit Essigsäure an, filtriert eventuell, bringt die Fl. auf ein bestimmtes Volum u. titriert das Furfurol mit einer titrierten Lsg. von Phenylhydrazin u. FEHLING'scher Lsg. als Indikator. — Die Phenylhydrazinlsg. wird dargestellt durch Auflösen von 1 g Chlorid u. 3 g Na-Acetat in 500 ccm W. (1 ccm = 0,001 494 g Phenylhydrazin, entsprechend 0,001 328 g Furfurol:

$$C_6H_5.NH.NH_2 + C_5H_4O_2 = C_6H_5.NH.N.C_5H_4O + H_2O).$$

Man stellt die Phenylhydrazinlsg. mit Furfurollsg. von bekanntem Gehalte ein, die man, wie folgt, darstellt: Rohes Furfurol von bekanntem Gehalte wird mit verd. H_2SO_4 u. $K_2Cr_2O_7$ digeriert u. event. noch durch fraktionierte Destillation gereinigt; darauf fällt man das Furfurol als Furfuramid mit NH_3, krystallisiert aus A. um u.

trocknet Furfuramid über H_2SO_4. 1 g desselben entspricht 1,0746 g Furfurol. Man l. nun 1 g Furfuramid in verd. Essigsäure u. verd. auf 1 l. 1 ccm dieser Lsg. enthält 0,001 0746 g Furfurol. 10 ccm dieser Lsg. entsprechen nach Verss. Vfs. 15 ccm der obigen Phenylhydrazinlsg. (1 ccm = 0,000 7164 g Furfurol). Die unbeständige Phenylhydrazinlsg. ist täglich frisch zu bereiten. — *Titration.* 25 ccm des Furfurol haltigen Destillates werden in ein Erlenmeyerkölbchen mit 25 ccm W. gegeben und aus einer Bürette Phenylhydrazinlsg. zugesetzt. Man erhitzt zum Sd.; die Fl. wird schnell trübe u. fahl gelb gefärbt. Nun kühlt man durch Einsetzen in k. W. rasch ab, worauf sich Furfurolhydrazon als orangeroter Nd. abscheidet. Ein Teil der Fl. wird nun abfiltriert, das Filtrat sei klar goldgelb. 2 ccm des Filtrates erhitzt man mit 4 ccm frischer FEHLING'scher Lsg. im Reagensrohre. Bei Ggw. überschüssigen Phenylhydrazins wird die Lsg. grünlichgelb gefärbt. Man wiederholt nun den Vers. so oft, bis die richtige Menge Phenylhydrazin getroffen ist, ähnlich wie bei der Invertzuckerbestimmung mit FEHLING'scher Lsg. betr. der Menge der letzteren. — Unter der Annahme, dafs die Umsetzung von Pentosan in Pentose u. diejenige von Pentose in Furfurol wie folgt verlaufe:

$$(C_5H_8O_4)_n + (H_2O)_n = (C_5H_{10}O_5)_n = (C_5H_4O_2)_n + (3H_2O)_n,$$

würde 1 g Furfurol 1,381 g Pentosan entsprechen. Für vergleichende Futtermittelunterss. möchte Vf. diesen Wert, vorbehaltlich genauerer Feststellung, einstweilen zur Annahme empfehlen. (JACh. **5.** Nr. 8; Separatabdr. v. Vf.) HEFELMANN.

H. R. Procter, *Vorläufige Notiz über die technische Analyse von Gambir.* Der Vf. hat an verschiedene mit der Analyse von Gerbstoffen beschäftigte Chemiker Anfragen über die von ihnen angewandten Methoden zur Analyse von GAMBIR gerichtet, in der Absicht, durch eine Diskussion derselben zu einheitlichen Untersuchungsmethoden zu gelangen. Über die Probenahme, die Art der Auflösung, die Fällung des Gerbstoffs etc. waren die Ansichten sehr geteilt. Allgemein aber wurde der gewichtsanalytischen Methode der Vorzug gegeben, bei welcher von zwei gleichen Teilen der Lsg. der eine für sich nach Filtration durch Papier, der andere nach Behandlung mit Hautpulver eingedampft und der Gerbstoff aus der Differenz der Gewichte der Rückstände bestimmt wird. Der Vf. bittet um Zusendung weiterer Mitteilungen über diesen Gegenstand und diskutiert die einzelnen angewandten Methoden, ohne bisher zu definitiven Vorschlägen zu gelangen. (JSI. **10.** 681—83.) BODL.

von Cochenhausen, *Analyse von Kampecheholzextrakt.* Nach einer Kritik der bisher zur Wertbestimmung des Blauholzextraktes vorgeschlagenen Methoden empfiehlt Vf. ein von ihm ausgearbeitetes Verfahren mittels vergleichender Probefärbung, das wie folgt ausgeführt wird. Man stellt zehn Färbungen auf Wolle mit folgenden Mengen Hämatoxylin u. Hämateïn in absteigender arithmetischer Progression dar, mit Prozenten: 0,5; 0,45; 0,40; 0,35; 0,30; 0,25; 0,20; 0,15; 0,10 u. 0,05. Die Wollenproben werden gebeizt: 1. Mit 4% Chromfluorid u. 4% Weinstein beim Ausfärben mit Hämateïn. 2. Mit 1% $K_2Cr_2O_7$ u. 2% Weinstein beim Ausfärben mit Hämatoxylin. 3. Mit 6% Alaun u. 4% Weinstein beim Ausfärben mit Hämateïn. Die zu untersuchenden Extrakte werden zur Ausfärbung von Wollproben benutzt, welche in den nämlichen Bädern, wie bei den Vergleichstypen gebeizt worden sind. Man vergleicht die erhaltenen Färbungen mit der Skala der Vergleichstypen des Hämatoxylins u. Hämateïns, u. kann auf diese Weise den Hämatoxylin- u. Hämateïngehalt der Extrakte kolorimetrisch genau bestimmen. Da Hämatoxylin indessen auch mit nicht oxydierenden Beizen schwache Färbungen liefert, so ist für Cr_2O_3-Beize 0,05% Hämateïn, für Al_2O_3-Beize 0,025% Hämateïn in Anrechnung zu bringen. — In sieben Proben von Blauholzextrakten des Handels fanden sich 2,5 bis 10% Hämateïn u. 8,8—40,5% Hämatoxylin. — Zur Erhöhung der Färbekraft des

Blauholzextraktes schlägt Vf. eine Oxydation des Blauholzextraktes mit Luft bei Ggw. von NH_3 an Stelle des Verfahrens von Mc FARLANE u. CLARKE vor. Dreistündiges Aussetzen an der Luft genügte bereits, um den mit Cr_2O_3 u. CrO_3 gebeizten Probefärbungen eine tiefere Nüance zu erteilen. Weiterhin ergab sich, dafs ein Zusatz von 30°/₀ vom Wollgewichte an gesättigter Ca-Acetatlsg. die Entwickelung der Nüance ungemein begünstigt. Durch Behandlung mit NH_3-haltiger Luft erzielte Vf. eine Ersparnis von 3,1°/₀ Farbstoff. Der Wollfärber kann nach diesem Verfahren ohne oxydierende Beize arbeiten, der Baumwollfärber erzielt reinere u. gleichmäfsigere Töne, auch werden die Bäder bei Anwendung von mit Alaun gebeizter Baumwolle besser erschöpft. Bei Baumwolle ist ein Zusatz von Ca-Acetat, was bisher noch nicht aufgeklärt wurde, nicht vorteilhaft. (Msc. [4.] 5. 943—48.) HEFELMANN.

H. Thoms, *Über Prüfung und Wertbestimmung von Nelkenöl.* Nelkenöl besitzt eine D. von 1,060—1,065 u. besteht hauptsächlich aus *Eugenol*, $C_{10}H_{12}O_2$, welchem wechselnde Mengen eines sehr schwach linksdrehenden, bei 254° sd. Sesquiterpens, $C_{15}H_{24}$, beigemischt sind. Letzteres, D. 0,910, wird leichtes oder indifferentes Nelkenöl genannt. Statt die Prüfung des Nelkenöles, wie bisher üblich, auf die physikalischen Eigenschaften oder nach KREMEL auf die Bestimmung der Verseifungs-, Säure- u. Jodzahl zu gründen, schlägt Vf. vor, das Eugenol in Form des Benzoyleugenols aus dem Nelkenöle abzuscheiden (vergl. **91**. I. 197) und als solches zur Wägung zu bringen. Benzoyleugenol bildet farblose, geruchlose, schwach bitter schmeckende, neutrale Krystalle vom F. 70,5°, unl. in W., ll. in Ä., Aceton, Chlf., h. A., swl. in kaltem A.

Ausführung. In einem ca. 150 ccm fassenden, tarierten Becherglase werden 5 g Nelkenöl mit 20 g 15°/₀ig. NaOH-Lsg. übergossen u. 6 g Benzoylchlorid hinzugefügt. Man schüttelt kräftig um, wobei eine starke Erwärmung stattfindet, bis das Reaktionsgemisch gleichmäfsig verteilt ist. Die Esterbildung vollzieht sich nach wenigen Minuten. Nach dem Erkalten fügt man 50 ccm W. hinzu, erwärmt, bis der krystallinisch erstarrte Ester wieder ölförmig geworden ist u. läfst abermals erkalten. Man filtriert nun die überstehende klare Fl. ab, übergiefst den im Becherglase zurückgehaltenen Krystallkuchen von neuem mit 50 ccm W., erwärmt bis zum Schmelzen wiederum auf dem Wasserbade, filtriert nach dem Erkalten u. wäscht in gleicher Weise nochmals mit 50 ccm W. aus, um die letzten Spuren NaOH u. Na-Salz zu entfernen. Das noch feuchte Benzoyleugenol wird nunmehr zur Entfernung des Sesquiterpens mit 25 ccm 90°/₀ig. A. im Becherglase übergossen u. auf dem Wasserbade unter beständigem Umschwenken so lange erwärmt, bis das Benzoyleugenol beim Erkalten in kleinen Krystallen abgeschieden wird, was meist nach wenigen Minuten der Fall ist. Man kühlt sodann auf 17,5° ab, bringt den Nd. auf ein tariertes Filter von 9 ccm Durchmesser u. läfst das Filtrat in einen graduierten Cylinder einlaufen. Man verdrängt die alkoh. Lsg. des Krystallbreies mit soviel A., dafs das Gesamtfiltrat 25 ccm beträgt, trocknet das Filter bei 101° bis zur Gewichtskonstanz u. bringt für 25 ccm 90°/₀ig. A. 0,55 g Benzoyleugenol in Anrechnung. — Bezeichnet *a* die gefundene Menge Benzoyleugenol, *b* die angewandte Menge Nelkenöl, u. filtriert man 25 ccm der alkoh. Lsg. ab, so berechnet sich der Prozentgehalt an Eugenol nach der Formel:

$$x \; \frac{164\;(a + 0{,}55).100}{268.\mathrm{b}} \quad \text{oder kürzer: } [4100\;(a + 0{,}55)] : 67\;\mathrm{b}.$$

Bei Prüfung einer Anzahl Nelkenölsorten des Handels aus verläfslichen Quellen ergab sich D_{17}. 1,055—1,0655, u. der Eugenolgehalt zu 76,8—90,64°/₀. (VDN. 1891. Halle; PCH. **32**. 589—94. Berlin.) HEFELMANN.

Karl Sittig, *Einfache Untersuchungsmethoden für die Echtheit der fetten Öle.*

Anscheinend für Laien berechnet, giebt Vf. eine Zusammenstellung der bekannten qualitativen Prüfungsmethoden der fetten Öle mittels Gruppenreagenzien u. der Elaïdinproben. Abgesehen von letzteren sind die auf Farbrkk. gegründeten qualitativen Proben von den Analytikern seit Einführung der ungleich zuverlässigeren quantitativen Methoden verlassen worden. Die wenigen brauchbaren Spezialreagenzien für einzelne Öle u. deren Nachweis in Gemischen mit anderen Ölen erwähnt Vf. überhaupt nicht. (ChDr.; CAz. **9.** 392—93.) HEFELMANN.

Technische Chemie.

H. Seger, *Japanisches Porzellan und dessen Dekoration.* Die Technik der Dekoration des Porzellans bei den Chinesen und Japanern unterscheidet sich insofern wesentlich von den im Occident üblichen Dekorationsweisen, als bei ersteren neben meist stumpfen, durch ein Flufsmittel befestigten Farben vorzugsweise durchsichtige, mehr oder weniger reliefartig hervortretende gefärbte Gläser, vielfach auch durch Zinnoxyd oder Thonerde getrübte Emaillen Anwendung finden, während bei uns ausschliefslich Emailfarben benutzt werden. An Stelle dieser Emailfarben treten bei den chinesischen und japanischen Porzellanen vielfach wirkliche translucide farbige Gläser, bei denen die färbenden Metalloxyde nicht wie bei den Emailfarben im Flufs suspendiert, sondern darin gel. sind. Die Benutzung solcher durchsichtiger Gläser erwies sich beim europäischen Feldspat- oder Hartporzellan als unmöglich, während dieselbe beim weichen Porzellan, dem französischen Fritten-, dem englischen Ivoryporzellan u. a., als angänglich erscheint. Mehr noch als Emailfarben auf Hartporzellan zeigen in dickeren Schichten aufzubringende farbige durchsichtige Emaillen, Glasflüsse, auf diesem die unliebsame Erscheinung des Abblätterns von dem Scherben, wenn man sie lang andauerndem oder öfter wiederholtem Muffelfeuer aussetzt, während in den aufgelegten Glasflüssen der chinesischen oder japanischen Porzellane höchstens Haarrisse auftreten. — Das unterschiedliche Verhalten der occidentalischen und orientalischen Porzellane liegt in der Zus. der MM. u. Glasuren begründet. Die MM. der orientalischen Porzellane sind reicher an SiO_2 und die Glasuren reicher an CaO und letztere daher leichtflüssiger als die europäischen Glasuren für Hartporzellan.

Durch Umfassende Verss. mit Kaolinen, weifsbrennenden Thonen, angebrannten Porzellan- u. Steingutmassen hat Vf. ermittelt, dafs der durch H_2SO_4 zers. Anteil derselben, d. h. der plastisch machende Bestandteil, nahezu stets der Zus. $Al_2O_3 . 2SiO_2 + H_2O$, d. h. dem Verwitterungsprod. des Feldspates nach FORCHHAMMER, entspricht. Bei den eigentlichen seifigen, plastischen Thonen ist nur der Rückhalt an Alkalien dieses Anteiles (2—5%) etwas gröfser als bei den Kaolinen 1—2%), während der Wassergehalt ersterer entsprechend geringer (8—11%), bei letzteren etwas gröfser (12—14%) ist. Dieses Ergebnis ermöglicht, aus der Analyse der MM. die näheren Bestandteile derselben: thoniges Bindemittel, Feldspat, Quarz oder $CaCO_3$ zureichend genau zu ermitteln. Der Feldspatgehalt wird etwas zu niedrig gefunden, da geringe Mengen desselben von h. konz. H_2SO_4 (10 Stunden lang bei 250°. D. Ref.) angegriffen werden. Die Thonsubstanz wird dementsprechend etwas zu hoch gefunden. — Nach vorstehenden analytischen Prinzipien hat Vf. nun drei Proben ungebrannter japanischer Porzellanmassen, einige Bisquitscherben von Eierschalenporzellan und aufserdem zwei japanische Glasuren untersucht. — Die *Fabrikation des japanischen Porzellans* geschieht kurz auf folgendem Wege: Verwitterungsprodd. eines grauweifsen Porzellansteines vom Aussehen unreinen Thones werden sortiert, zerschlagen, in Pochwerken unter Wasserzutritt fein gemahlen und geschlämmt; nach dem Abtrocknen des Schlammes wird dieser, ohne jeglichen Zusatz von Feldspat

oder Sand, sogleich auf der Scheibe verarbeitet. Als Glasur verwendet man einen mürben Thon, dem als Flufsmittel die ausgelaugte und geschlämmte Asche von Ficus Pyrifera (100 Thon zu 40, 60, 80 Asche) zugesetzt wird, eventuell unter Zugabe eines Färbemittels. Das Brennen geschieht in Öfen aus feuerfestem Thon, die in Backofenform über ein Leergerüst gestampft sind; die gewöhnlichen Fabrikate brennt man im freien Feuer, auf Tischen von feuerfestem Thon, die wertvolleren brennt man in Kapseln aus Porzellanmasse. Jedes Stück ruht im Ofen auf einer Porzellanplatte. Bei beginnender Weifsglut füllt man den Ofen mit möglichst viel Flammen. (Forts. folgt.) (Th. **15**. 769—70. Berlin.) HEFELMANN.

G. Hilgenstock, *Über das Schwefelabscheidungsverfahren beim Eisen.* Weifses Eisen wird, wie bekannt, mit Hilfe von Mn annähernd frei von S erblasen. Aus FeS und Mn bilden sich Fe und MnS, welch letzteres sich ausscheidet und in die Schlacke tritt. Die Rk. verläuft um so vollständiger, je wärmer das Eisen ist. Der Schwefelgehalt des Eisens, welcher zu überwinden ist, beträgt 2,5—3%, und zwar stammt derselbe keineswegs allein aus dem Kiesgehalt des Erzes, sondern ebensowohl aus dem Koks, der in Westfalen, wie auch schon MUCK angab (St. 1886. 468. 473) durchschnittlich 1,5%, bei den besten Sorten 1% beträgt. Zur Entschweflung sind im allgemeinen 1,5—2% Mn nötig. Das praktische Verfahren Vf's. besteht nun darin, dafs in einem Behälter das mit geringem Mn-Gehalt erblasene und deshalb leicht zu viel S führende Eisen mit so viel Eisen mit mehr Mn versetzt wird, um die Abscheidung des S als MnS und dessen Übertritt in die Schlackendecke zu sichern. (In der Quelle ist der Behälter im Rahmen der ganzen Anlage skizziert angegeben.) Es wird z. B. ein Teil Eisen mit 0,8% Mn u. 0,4% S mit gleicher Menge Eisen mit 2,5% Mn u. 0,04% S versetzt; das resultierende Eisen führt dann bei 1,3% Mn nur 0,05% S. — Die resultierende Schlacke besitzt infolge ihres hohen Mn-Gehaltes eine bedeutende Auflösungsfähigkeit. Der S-Gehalt variiert zwischen 2 u. 17%, weil, je nach dem Luftzutritt, MnS mehr oder weniger unter Bildung von SO_2 oxydiert wird. — Aufser dem Mengenverhältnis zwischen Mn u. S spielen auch Temperatur und Zeit der S-Abscheidung eine wichtige Rolle, wie Vf. an Betriebsanalysen zeigt. (St. **11**. 798—802.) HEFELMANN.

M. Dennstedt, *Zur Härtung von Gipsgüssen.* Versteht man unter Härtung von Gipsgüssen ein Verfahren, das den Gips nicht nur abwaschbar, sondern auch hart und widerstandsfähig gegen die Witterungseinflüsse beim Aufstellen im Freien gestaltet, so mufs der Gipsgegenstand durch seine ganze M. hindurch in eine unl. u. möglichst harte Substanz verwandelt werden. Die vom Vf. früher vorgeschlagene Methode des Zusatzes staubförmiger Kieselsäure u. Tränken mit h. Barytlsg. erreichte dieses Ziel nicht, wohl aber die folgende: Man bereitet sich nach GRAHAM's Methode im Dialysator eine 5%ige Kieselsäurelsg., kocht diese im Glaskolben bis zu 15%ig ein u. läfst dann in letzterer den betr. Gipsgufs sich vollsaugen. Wird derselbe nun an einem mäfsig warmen Ort zum Trocknen gestellt, so gerinnt die ganze Lsg. im Innern des Gusses und die ausgeschiedene Kieselsäure durchsetzt gleichmäfsig die ganze Masse. Durch Wiederholen des Tränkens und Trocknens kann man die abgeschiedene Kieselsäure vermehren. Der lufttrockene oder bei nicht über 40° getrocknete Gegenstand wird hierauf in eine heifs gesättigte Bariumhydratlsg. von 60° bis 70° kurze Zeit hineingelegt, mit lauwarmem W. abgespült und dann getrocknet. — Sehr harte Stücke erhält man auch, wenn man dem Gips vor dem Giefsen trockene Metallhydrate, [$Al_2(OH)_6$, $Zn(OH)_2$ etc.], zusetzt, welche sich mit der Kieselsäure zu Salzen vereinigen. Will man auf den gehärteten Stücken die schon früher beschriebenen Färbungen anbringen, so tränkt man vor der Behandlung mit dem Bariumhydrat die Gegenstände mit den verd. Lsgg. der betreffenden schwefelsauren Salze u. bringt dann nach dem Trocknen die Barytlsg. auf. Durch Kupfersulfat erhalten

die Stücke das Aussehen eines mit Patina versehenen Bronceguss. (B. **24**. 2557 bis 58. 21/9. [29/7.].) WACHTER.

Flavio Mengarini, *Schnelle Reinigung der Alkohole durch Elektrizität.* Vf. hat seine früheren Unterss. (**91**. I. 478) fortgesetzt, wendet aber nunmehr neben dem elektrischen Strome auch noch ein anderes Reinigungsagens, nämlich Tierkohle an. Er beschreibt einen Apparat, über dessen Anwendung zu industriellen Zwecken er sich weitere Angaben vorbehält, welcher vollständig geschlossen ist u. aufser einem Zentner Tierkohle ein Hektoliter Alkohol fafst, durch welchen der elektrische Strom geleitet wird. (Boll. della Società Generale dei Viticoltori ital. in Roma 1891; Sep. vom Vf.) SACHSSE.

C. Mestre, *Der Saft und Wein von Orangen.* Aus Orangen stellt man sowohl Weifs-, als auch Rotweine her; der gegorene Orangensaft klärt sich sehr rasch, und besitzt der daraus entstandene Wein Eigenschaften, welche ihn immer mehr in den Handel einführen. Jedoch ist es schwer, stets gleichmäfsig zusammengesetzte Orangeweine herzustellen, so z. B. ist der im Januar dargestellte Wein besser, als der aus der April-Orange gewonnene. Vf. fand Orangensaft vom März 1891 folgendermafsen zusammengesetzt (in 100 g):

D.	1,070	Reduzierender Zucker	5,43 g
Freie Citronen- u. Äpfelsäure	1,93 g	Nichtreduzierender Zucker	5,39 „
Citronensaures Kalium	1,39 „	Salze	0,057 „
Citronensaures Calcium	0,25 „	Wasser	85,041 „
Mannit u. Gummi-Pectinstoffe	0,50 „		

Gesamtsäure (als H_2SO_4 berechnet) Gewichtsproz.	0,776
Alkalinität der Asche (als K_2CO_3 berechnet)	0,428
Drehung (nach der Fällung mit Bleiacetat)	+20°

Der Orangenwein hatte nachstehende Zus. (Gramm im Liter):

D^{15}	0,996	Gesamt-Acidität (als H_2SO_4) (veranlafst durch Citronen- und Äpfelsäure)	7,91
Alkohol	48,49	Weinsteinsäure	fehlt
Glycerin	3,45	Reduziertes Extrakt 38,05—1,43 =	36,52
Extrakt (bei 100°)	38,05	Alkalinität der Asche (als K_2CO_3)	4,95
Reduzierende Glykose	2,43	Optische Drehung	—2,20°
Asche	5,15		
Sulfate (als K_2SO_4)	0,075		

Der Orangenwein hat also in gewisser Beziehung mit dem Traubenwein Ähnlichkeit, in anderer Beziehung unterscheidet er sich wieder von letzterem; so z. B. ist er frei von Weinsteinsäure und Tannin. Schon aus diesem Grunde verdient der vergorene Orangensaft nicht den Namen „Wein". (JPCh. [5.] **24**. 290—93. 1/10. Bordeaux.) PROSKAUER.

Vivian B. Lewes, *Die freiwillige Entzündung der Kohlen.* Würde man die in 100 Pfd. Kohlen enthaltene Menge Pyrit auf einem Punkte konzentrieren u. schnell alles ohne Wärmeverlust zu Eisensulfat oxydieren, so würde die Temperatur auf nicht höher als 100° C. steigen; da aber die zur Entzündung von Kohle nötige Temperatur höher ist, so kann nicht die Oxydation des Pyrits die Ursache der Selbstentzündung der Kohle sein. Der Vf. fand für Cannelkohle den Entzündungspunkt 370°, für Hartlepoolkohle 408°, für Lignit 450° und für Welshsteamkohle 477°. Die wahre Ursache der Selbstentzündung liegt darin, dafs die Kohle Gase u. namentlich Sauerstoff aus der Luft absorbiert, und zwar $1^1/_4$ bis mehr als dreimal ihres Volums. Der kondensierte Sauerstoff ist weit geeigneter als der gewöhnliche Luftsauerstoff, eine langsame Verbrennung der KW-stoffe der Kohlen herbeizuführen. Diese Verbrennung er-

zeugt bei mangelnder Zirkulation der Gase eine Temperatursteigerung, die ihrerseits wieder geeignet ist, die Absorption des Sauerstoffes und dessen Oxydationskraft zu erhöhen. Erwärmt man 1 kg gepulverte Kohlen in einem Ofen auf gelochten Zinkblechen beständig auf 120° C., so entzünden sie sich nach wenigen Stunden; erwärmt man sie auf 65°, so vergehen Tage, bis Entzündung eintritt, während bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr große Massen von Kohlen sich selbst entzünden können.

Die Geneigtheit zur Selbstentzündung der Kohlen in Transportschiffen wächst mit der Menge der transportierten Kohle, weil einmal die sich erwärmenden Stellen weiter von der abkühlenden Oberfläche entfernt und durch eine die Wärme nicht leitende Schicht von ihr getrennt sind u. weil das große Gewicht der überlagernden Kohlen die am Boden befindlichen Stücke mehr zerdrückt, wobei eine größere absorbierende Oberfläche geschaffen wird. Auch die Dauer des Transports ist von Einfluß, weil die Absorption des Sauerstoffes und die Oxydation durch denselben langsame Vorgänge sind; von 26631 Verschiffungen englischer Kohlen nach europäischen Häfen haben nur 10, von 4485 Verschiffungen nach Asien, Afrika u. Amerika haben 60 Selbstentzündung der Kohlen erlitten. Außer der Zeit spielt hierbei auch die Temperaturerhöhung in den Tropen eine die Gefahr der Selbstentzündung steigernde Rolle. Auch die Herkunft der Kohlen ist von Bedeutung, mehr aber die Größe der einzelnen Stücke, weil kleinere Stücke der Einw. des Sauerstoffes eine größere Oberfläche darbieten. Die Ggw. von Pyrit wirkt nicht wegen seiner Oxydationswärme schädlich, sondern weil bei der Oxydation des Pyrits in Ggw. von viel W. durch die Volumvermehrung die Kohle in kleine Stücke gespalten wird. Weit schädlicher aber als die Ggw. von Pyrit wirkt die von viel W., welches die oxydierende Einw. des Luftsauerstoffes wesentlich erhöht. Es ergiebt sich das aus der folgenden Tabelle:

Geneigtheit zur Selbstentzündung	Prozente Pyrit	Prozente Wasser
Sehr gering	1,13	2,54
	1,01—3,04	2,75
	1,51	3,90
	1,20	4,50
Mäßig groß	1,08	4,55
	1,15	4,75
Groß	1,12	4,85
	0,83	5,30
	0,84	5,52
	1,00	9,01

Die Ventilation ist oft eine ungeeignete, weil durch dieselbe meist nur so viel Luft zugeführt wird, als gerade zur Oxydation nötig ist und dadurch die Gefahr gesteigert wird. Auch vermehrt die durch die Anwendung hoch gespannter Dämpfe herbeigeführte Temperaturerhöhung im ganzen Schiffsraum besonders bei ungenügender Entfernung des Kessels von den Lagerräumen die Gefahr der Selbstentzündung, die, wie eben gezeigt wurde, sehr stark mit der Temperatur steigt. — Wenn die Kohlen einmal durch Lagern in geeigneten Räumen Sauerstoff an der Oberfläche aufgenommen haben, dann abgekühlt sind, u. ohne daß sie in kleine Stücke zerfallen, verladen werden könnten, so würde hierdurch die Gefahr der Selbstentzündung fast ganz aufgehoben werden (vergl. **91.** I. 439). (British Association, Cardiff Meeting. Section B; ChN. **64.**) BODLÄNDER.

Scheurer-Kestner, *Verbrennungswärme der Steinkohle.* (An. [6.] **24.** 213—23. Oktober. — C. **91.** I. 517.) SACHSSE.

C. Häussermann, *Über die explosiven Eigenschaften des Trinitrotoluols.* α-Tri-

nitrotoluol ist in den letzten Jahren wiederholt für sich oder in Mischung mit anderen Körpern für Sprengzwecke vorgeschlagen worden (DRP. 50 946, PAA. 2756, DRP. 44 041, DRP. 12 122). Die Darst. geschieht am besten nach dem einfachen u. ungefährlichen Verfahren von P. HEPP (A. **215**. 364). Falls das Präparat durch Umkrystallisieren aus A. gereinigt war, zeigte es, Monate lang bei wechselnder Temperatur (— 10° bis + 50°) an der Luft liegen gelassen, keine bemerkenswerte Veränderung, nur mit W. oder verd. Na_2CO_3-Lsg. gewaschene Produkte wiesen häufig Spuren N_2O_3 auf. Reibung bewirkte keinerlei Zers., durch Schlag auf dem Ambos trat nur unbedeutende, mit Rauchentw. verb. Zers. auf; weder durch die Flamme eines brennenden Körpers, noch durch blofses Erhitzen an der Luft in offenen Gefäfsen trat Explosion ein. In einer Sprengbüchse auf einem glatt gehobelten Pb-Block entzündet, explodierten 70 g Trinitrotoluol vollkommen mit starkem Knall u. schwacher Rauchentw.; in dem Pb-Block entstand eine Vertiefung von 25 ccm Inhalt. Bei den gebräuchlichen Sprengstoffen von hoher potentieller Energie mafs die Vertiefung 30—40 ccm, bei Hexanitrodiphenylamin 20 ccm, bei rohem Tetranitronaphtalin 9 ccm u. bei Trinitro-m-kresol 15 ccm. Trinitrotoluol gehört somit zu den brisanten u. kräftigeren Sprengkörpern. — Mit der 3½-fachen Menge $(NH_4)NO_3$ bei 90° auf dem Wasserbade vermischt, lieferte Trinitrotoluol eine Mischung analog dem Securit (Dinitrobenzol u. $(NH_4)NO_3$), welche etwa halb so stark wie Trinitrotoluol, dagegen energischer als Securit wirkt und wegen ihrer geringeren Veränderlichkeit weniger giftig wirkt. Den sauren Sprengstoffen, wie Hellhofit u. dgl., ist es in jeder Beziehung überlegen. (ZAng. 1891. 508—11.) HEFELMANN.

J. Schenkel, *Über Glycerin.* Nach einleitenden historischen Bemerkungen wendet sich Vf. (unbegreiflicher Weise d. Ref.) gegen das im Nahrungsmittelgesetz vom Jahre 1879 enthaltene, und noch zu Recht bestehende Verbot des Zusatzes von Glycerin zu Wein und Bier mit der Motivierung, dafs Glycerin jetzt völlig rein im Handel zu haben u. als solches vollkommen unschädlich sei. — Die Hauptmenge des Glycerins verbraucht nach wie vor die Nitroglycerin-, bezw. Dynamitfabrikation. Weiterhin wird es verwendet zu medizinischen Zwecken, in der Seifen- u. Parfümeriefabrikation, in der Färberei, Druckerei, Gerberei, zur Darst. von Buchdruckwalzenmasse, von Kautabak, zur Füllung von Gasuhren und hydraulischen Maschinen, zur Fabrikation von Bunt- und Pergamentpapier. Mehr als die Hälfte allen Glycerins wird in Frankreich und England jetzt schon aus der Seifenunterlauge gewonnen, z. B. alles Dynamitglycerin. Die Herstellung des Glycerins aus den Fetten geschieht entweder durch Spaltung der Fette vor der Verseifung in Autoklaven unter hohem Dampfdruck oder durch Eindampfen der Seifenunterlaugen. Beide Verfahren liefern bislang noch nicht befriedigende Resultate, erst nach einem noch geheim gehaltenen französischen Verfahren soll es gelingen, das gesamte Glycerin (10—12%) aus den Fetten zu isolieren. Chemisch reines Glycerin wird fast ausschliefslich aus dem sogen. Saponifikations-Rohglycerin der Stearinfabriken erzeugt. Sehr energisch wendet sich Vf. gegen die vielfach angegriffenen verschärften Ansprüche des deutschen Arzneibuches an das chemisch reine Glycerin, insbesondere gegen die Probe mit ammoniakal. Ag-Lsg. Das Reichsgesundheitsamt ist, wie Vf. mitteilt, mit der Prüfung dieser Frage beschäftigt. — Die Gesamtproduktion von Rohglycerin beträgt gegenwärtig ca. 40 000 t, davon 26 000 t aus der Stearinfabrikation, 14 000 t aus der Seifenfabrikation. In dem letzten Teile der Arbeit schildert Vf. die Geschichte des Glycerinhandels, aus welcher hervorgeht, dafs der Preis pro 100 kg in dem Zeitraum von 1864 bis 1891 sich zwischen 28 M und 190 M bewegte, hauptsächlich infolge waghalsiger Spekulationen an der Pariser Börse. (ZAng. 1891. 505—8. Braunschweig.) HEFELMANN.

C. Junk, *Zur Rostschutztechnik.* Unter dem Namen „*Schuppenpanzerfarbe*“ bringt die Firma Dr. Graf u. Co. zu Berlin ein Rostschutzmaterial in den Handel, das sich seit 2½ Jahren als sicher wirkendes Mittel in verschiedenen gewerblichen

Anlagen durchaus bewährt haben soll. Der zur Darst. dieser Farbe verwendete Leinölfirnis wird einer Art Ozonisierung (ohne Bleiglätte-Behandlung) unterworfen, durch welche der Firnis die nötige Zähigkeit und Trocknungsfähigkeit erlangt. Der beigemengte Farbstoff besteht aus mkr. dünnen, biegsamen, chemisch kaum aufschliefsbaren, auch der Glühhitze widerstehenden, giftfreien Schüppchen, welche sich beim Anstrich fugendeckend wie ein Schuppenpanzer übereinander legen und derart die zwischen gelagerten minimalen Firnisschichten decken. Der Firnis bewahrt dadurch lange Zeit seine Elastizität; denn das Entweichen der flüchtigen Substanzen und das Zudringen der Atmosphärilien geht nur von den Rändern der Schüppchen aus, und eine neue Schicht kann nur angegriffen werden, nachdem die überliegende zers. ist. Das Breitenmafs der Schüppchen entspricht nach jeder Richtung etwa der Dicke eines kräftigen Ölfarbenstriches, etwa $^1/_4$ mm, und auf die Dicke eines solchen Anstriches entfallen etwa 10 Schüppchenschichten. — Angenommen es seien neun Blättchenschichten, demnach zehn Firnisschichten vorhanden, und die Blättchen in ungünstiger Lage deckten nur die Hälfte der unterliegenden Schicht, so würde der Schutzwert des Anstriches, falls der Angriff der Atmosphärilien gleichzeitig von je zwei Seiten der Schüppchen erfolgte, $\frac{10}{2+2} = 2^1/_2$, also von voraussichtlich $2^1/_2$ fach längerer Dauer sein, als sie mit staubförmigem Farbekörper erlangbar wäre. Bei doppeltem Anstrich gestaltet sich dieses Verhältnis noch weit günstiger. (St. **11.** 777—78. Charlottenburg.) Hefelmann.

G. Krämer und **A. Spilker**, *Über künstliche Mineralschmieröle, die Kondensationsprodukte des Allylalkohols mit den methylierten Benzolen.* Die Vff. haben früher Verbb. des Styrols mit methylierten Benzolen dargestellt, die grofse Zähflüssigkeit besitzen u. basieren darauf eine Hypothese über die Entstehung der Schmieröle aus den Erdölen in der Natur. Durch die vereinte Wirkung von hohem Druck u. hoher Temperatur verwandeln sich die Paraffine in methylierte Benzole u. Olefine, welche mit einander in ähnlicher Weise wie Styrol und aromatische KW-stoffe durch den Einflufs von H_2SO_4, vielleicht durch die Zeit allein, während welcher die Stoffe auf einander wirken, sich verbinden. Damit in Zusammenhang würde es stehen, dafs die besten natürlichen Schmieröle einen geringen Gehalt an Paraffinen besitzen.

Um diese Hypothese, die sich analytisch nicht belegen läfst, synthetisch zu prüfen, wurde ein neues Kondensationsprod. von einem methylierten Benzol mit einem ungesättigten Körper dargestellt, indem Pseudocumol mit Allylalkohol u. konz. und rauchender H_2SO_4 zur Rk. gebracht wurde. Es entstand ein äufserst dickflüssiges, fast farbloses Öl von schwachem Geruch, das fast unzersetzt über 300° sd. und im Viskosimeter die Zahl 775 (? Ref.) giebt. (W. = 1, bestes russisches Schmieröl = 40.) Das Öl hat nach der Analyse und der kryoskopischen Bestimmung die Formel $C_{21}H_{28}$, ein gleichzeitig entstandenes Harz die Formel $(C_{21}H_{28})_n$. Aus Xylol und Allylalkohol entstand bei gleicher Behandlung ein weniger zähes Öl, das im Viskosimeter die Zahl 8,1 gab und die Formel $C_{19}H_{24}$ besitzt. Das aus Pseudocumol und Allylalkohol entstandene Prod. ist demnach durch Austritt von W. entstanden u. die Vff. schreiben ihm nebenstehende Formel zu. Sie glauben auf grund dieser Versuche die Vermutung aussprechen zu dürfen, dafs ähnliche Körper Träger der viscosen Eigenschaften mineralischer Schmieröle seien und dafs die Zahl der vorhandenen Methylgruppen den Grad der Viskosität bestimme. Im Einklange hiermit stände es, dafs die hochsiedenden Fraktionen von russischem und elsasser Erdöl sauerstofffrei seien und dafs das zähflüssigere russische Schmieröl wasserstoffärmer sei als das weniger zähflüssige Paraffinöl aus elsasser Erdöl. (B. **24.** 2785—93. Erkner.) Bodl.

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ (CH_3)_3C_6H_2-C-C_6H_2(CH_3)_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Über die im Handel *vorkommenden Eisensorten und deren Klassifizierung.* Die Qualitätseinteilung der in den Hohöfen erblasenen Roheisensorten hat bisher als Basis den Gehalt von wenigen bestimmten Körpern betrachtet: Gießereieisen wird nach Si-Gehalt und Bruch gehandelt, Spiegeleisen nach Mn-Gehalt, Puddelroheisen nach P-Gehalt, u. zwar bezeichnet man als I. Qualität solche mit höchstens 0,2% P, als II. von 0,2—0,8% P, darüber bis 2% als III. und über 2% P als Thomaseisen. Da indes Eisen derselben Qualität in ihrer chem. Zus. große Unterschiede aufweisen, so fordert Vf., daß sich die Handelsanalyse wenigstens auf die wichtigsten Körper: Mn, P, Cu, S, Si u. C erstrecke. Aus dem Analysenmaterial Vf's. sei z. B. hervorgehoben, daß der Mn-Gehalt in deutschen Hämatit-Gießereieisen I von 0,86—1,59%, der P-Gehalt von 0,057—0,300%, der S-Gehalt von 0,029—0,072%, der Cu-Gehalt von 0,026—0,060%, der Si-Gehalt von 2,50—3,50% und der C-Gehalt von 3,6 bis 4,159% schwankte. Weit größere Differenzen ergaben sich jedoch bei Puddeleisen derselben Qualität: z. B. bei deutschem Puddeleisen I. Mn 1,38—4,08%, P 0,06 bis 0,144%, Cu 0,021—0,180%, S 0,021—0,072%, Si 0,219—0,720%, C 3,549—4,320%. (ChZ. **15**. 1493.) HEFELMANN.

Rudolf Weber, *Elektrolytische Gewinnung des Aluminiums.* Vf. giebt eine Beschreibung des HÉROULT'schen Verfahrens, wobei Thonerde direkt durch Dynamoströme zerlegt wird, das von der schweizerischen Aluminiumindustrie-Gesellschaft unter Benutzung des Rheinfalls bei Schaffhausen ausgeführt wird. Die Gesellschaft hat das Recht, dem Rheine oberhalb des Falles in der Sekunde 20 cbm W. zu entnehmen, was bei der Fallhöhe von 20 m einen Effekt von 4000 Pferdekräften entspricht. Das W. wird drei Turbinen zugeführt. Zwei derselben entwickeln je 600, die dritte 300 Pferdekräfte, in Summa 1500, die zum Betriebe der Dynamos dienen. Die zwei größeren Maschinen dienen zur Erregung des Zersetzungsstromes, das kleinere System dient zur Erregung des Magnetfeldes sowie zur Beleuchtung. Das sind die größten Dynamos der Welt. Neben denselben ist noch ein früher aufgestelltes Betriebssystem von 400 Pferdekräften in Aktion. Der Prozeß schließt zwei Momente in sich. Es wird durch die ungeheure Glut dieses durch mehr denn 1000 Pferdekräfte erregten Stromes die Thonerde zu einer wasserklaren Fl. geschmolzen, welche das elektrische Fluidum leitet und dabei wie jeder Leiter zweiter Ordnung zers. wird. Metallisches Al tritt am negativen Pole, O am positiven Pole auf. Beim Erkalten bildet die geschmolzene Thonerde eine krystallinische M. Der Zersetzungsapparat ist ein aus Kohle hergestellter, mit einem gut leitenden Metallmantel umgebener Tiegel, am Boden mit einer Ablaßrinne für das geschmolzene Metall versehen. Derselbe wird zum negativen Pole des Stromes gemacht. Als positiver, den O absondernder Pol dient eine Anzahl von Kohlenplatten, welche sich in den Tiegel einsenken lassen. Bei dem Beginne der Arbeit trägt man zerkleinertes Kupfer in den Tiegel und fügt, wenn dieses der Strom geschmolzen hat, Thonerde (Al_2O_3) hinzu. Dieselbe wird bald verflüssigt und das ausgeschiedene Al legiert sich mit dem Cu, während der O die Kohle des positiven Pols zu CO verbrennt. Beabsichtigt man die Darst. des Reinaluminiums, so läßt man unter erneuter Zufügung von Thonerde die Kupferlegierung abfließen und operiert mit der geschmolzenen Thonerde allein. Infolge dieses Großbetriebes ist der Preis des Aluminiums auf 8 M pro 1 kg gesunken. (DCh. **6**. 338. 13/10.) SACHSSE.

G. Nahnsen, *Beitrag zur Elektrolyse der Zinksalze.* Bei der Elektrolyse von Zinksulfat fällt das Zink schwammig aus, wenn die Stromdichte gering ist, fest und weiß dagegen bei großer Stromdichte. Wenn das Zink schwammig ist, so findet Wasserstoffentwicklung statt, aber diese ist nicht die Ursache der schwammigen Form des Metalls, sondern die Folge, weil das schwammige Zink W. unter Wasserstoffentwicklung und Oxydbildung zersetzt. Versetzt man bei starkem Strome die Lsg. mit

H_2SO_4, so fällt, obwohl das Zink mit der Säure Wasserstoff entwickelt, dasselbe doch fest und nicht schwammig aus. Die Konzentration der elektrolysierten Lsg. ist auf den Zustand, in dem sich das Metall ausscheidet, von keinem grofsen Einflufs. Wohl aber ist die Temperatur der Lsg. von Wichtigkeit, wie die folgende Zusammenstellung der Durchschnittswerte einer Reihe von Verss. ergiebt: Der Zinkniederschlag ist bei

Stromdichte Amp.-qm	Temperatur 0,97	10,68°	20,72°	30,47°
9,99	fest	schwammig	schwammig	—
49,22	„	beginnend schwammig	schwammig	—
98,26	„	fest	beginnend schwammig	schwammig
146,40	—	„	fest	beginnend schwammig
195,80	—	„	„	fest

Von Wichtigkeit ist auch die Gröfse der Elektroden; gröfsere Elektroden geben schon bei geringerer Stromdichte bei gleicher Temperatur festere Ndd. als kleinere; vielleicht weil bei letzteren der Einflufs der gröfseren Stromdichte an den Rändern die durchschnittliche Gesamtstromdichte mehr beeinflufst als bei gröfseren Elektroden. Die wirksame Elektrodenfläche betrug bei den Verss. ca. 50 qcm. — Andere Zinksalze zeigen bei der Elektrolyse ähnliche Beziehungen zwischen Temperatur, Stromdichte u. Beschaffenheit des ausgeschiedenen Metalls, haben aber andere Grenzstromdichten u. Grenztemperaturen. (BHZ. **50**. 393—97. Hannover. elecktrotechn. Institut der techn. Hochschule.) Bodländer.

W. Stahl, *Sulfatisierende Röstung eisen-, mangan- und magnesiahaltiger armer Kupfererze.* Enthalten die der sulfatisierenden Röstung unterworfenen Kupfererze viel Alkalien, alkalische Erden oder Vitriolmetalle, so verteilt sich die Säure zwischen diese u. das Kupfer und letzteres wird nur unvollständig extrahiert. Andererseits werden bei Zuschlag einer gröfseren Menge Ferrosulfat Kalk, Magnesia, Mangan oder andere Körper, die man dem Röstgut nicht entziehen möchte, in zu grofser Menge ausgelaugt. So enthielten die Laugen von den in einem Röstgut siegerländischen Erzes enthaltenen 5,74% Cu nur 2,4—3,38% und daneben von den 6,26% Mangan 1,74—2,00%. (BHZ. **50**. 381. Niederfischbach bei Kirchen.) Bodländer.

A. Tschirch u. O. Österle, *Sandsteinanalysen.* Vff. untersuchten verschiedene schweizerische Sandsteine speziell mit bezug auf ihre Verwendbarkeit als Bausteine für das Münster in Bern. Hierbei kommt vor allem die Verwitterungsfähigkeit in Frage, welche abhängt von dem Gehalte an Kieselsäure u. Silikaten, von der Natur und Menge des Bindemittels, der Wasseraufnahme und der Dichtigkeit. Bezüglich der letzteren gilt das Gesetz, dafs Gesteine mit dichtem Gefüge, grofser Härte und hohem D. dauerhafter sind, als poröse, wenig feste, weiche und leichte, und dafs Gesteine von feinem Korne weniger leicht verwittern als grobkörnige. Um die Wasseraufnahme zu bestimmen, haben Vff. relativ kleine, gewogene, lufttrockene Steinstücke in W. gelegt und unter der Luftpumpe vollständig mit W. imbibiert, dann äufserlich abgetrocknet u. wieder gewogen. Zur Beurteilung der Verwitterungsfähigkeit wurden die gepulverten Steine 5 Tage mit W. digeriert, welches unter einem Drucke von $4^1/_2$ Atm. mit CO_2 gesättigt worden war. Darauf wurde filtriert u. der ungel. Rückstand gewogen. In allen Fällen wurde aufserdem die SiO_2 bestimmt. Die Resultate in Prozenten waren:

Herkunft	SiO_2	Wasser-aufnahme	Durch CO_2 gelöst
Bern, Ostermundingen, gelb	56,28	7,77	17,56
Bern, Ostermundingen, blau	61,77	6,46	13,59
St. Gallen, St. Margrethen	62,36	4,19	11,91
Zug, Unteregeri, gelb, feinkörnig . .	68,34	3,39	9,51
Walchwyl	68,59	3,64	7,06
Unteregeri, gelb, grobkörnig	68,95	3,19	10,15
Unteregeri, blau	70,59	3,66	9,77
Egeri, erste Probe	71,24	4,29	9,27
Gubel, Menzigerberg, blau	71,04	3,64	8,46
Gubel, Menzigerberg, gelb	73,04	4,27	5,72
Oberkirchen, Deutschland	96,29	8,36	1,88

Diese Zahlen zeigen, wenn man den quarzitartigen Oberkirchener Sandstein ausscheidet, dafs die kieselarmen Ostermundiger Steine auch viel W. aufnehmen u. viel an CO_2-haltiges W. abgeben, die kieselreichen Gubeler dagegen nur wenig W. aufnehmen und wenig an CO_2-haltiges W. abgeben, was mit der Erfahrung über die Verwitterungsfähigkeit dieser Steine übereinstimmt. Der Gubel, Menzigerberg, gelb enthielt] ferner neben 73,04% SiO_2 15,32% Fe_2O_3 u. Al_2O_3 u. 6,13% CaO u. MgO, der Ostermundingen gelb neben 56,28% SiO_2 u. 17,12% Sesquioxyde noch 13,35% CaO u. MgO. Während also bei dem Gehalte an Sesquioxyden nur geringe Unterschiede hervortreten, ist der Gehalt an CaO u. MgO bei den schlechteren Steinen doppelt so hoch.

Man hatte nicht übel Lust, bei dem Münsterbau auch Kalksteine zu verwenden. Da zwei Steine vorlagen, die sich im Laufe der Jahrhunderte vorzüglich bewährt hatten — dieselben entstammten Ornamenten von der Rufacker u. solchen von der Kirche in Tann —, so konnten die neuen Muster mit diesen verglichen werden. Da in den Handbüchern der Lehrsatz aufgestellt ist, dafs ein Kalkstein um so dauerhafter sei, je mehr er kohlensaure Magnesia enthalte, so bestimmten Vff. aufser dem CaO und der CO_2 auch die MgO, sowie endlich die SiO_2 und die Wasseraufnahme. Die Resultate waren:

Herkunft	SiO_2	CaO	MgO	CO_2	Wasseraufnahme
Savonnière	0,526	38,88	4,95	44,82	12,55
Morley	0,39	44,50	9,07	44,65	8,80
Ravières	0,67	52,22	Sp.	42,87	7,46
Euville	1,77	54,34	Sp.	42,75	3,56
Morley, pierre dure . . .	1,44	48,32	5,09	44,1	7,87
Alt und bewährt:					
Kirche in Tann	12,44	46,46	Sp.	37,3	3,07
Rufacker	21,08	41,62	0,251	32,56	3,53

Diese Zahlen beweisen, dafs die alten, bewährten Kalksteine nicht nur nicht reich an MgO sind, sondern umgekehrt sehr arm, dafs sie dagegen sehr reich an SiO_2 sind und geringe Aufnahmsfähigkeit für W. besitzen. (SchwW. **29**. 379—84. 2/10. Bern. Pharm. Inst.) Sachsse.

Patente.

Société Anonyme des Matières Colorantes et Produits Chimiques de St. Denis, Paris, *Darstellung von Disazofarbstoffen des Azoxyanilins und seiner Homologen.* Behufs Darst. gelber Farbstoffe, welche mit Chromoxyd gebeizte Wolle licht- und seifenecht färben, wird die im Patent Nr. 56456 beschriebene Reduktionsmethode mittels Traubenzucker in alk. Lsg. auf die Nitroazokörper angewandt, welche durch Paarung der Diazoverbb. folgender Nitramine mit Salicylsäure oder den Kresotinsäuren entstehen.

Von Nitraminen kommen zur Verwendung: m-Nitranilin, m-Nitro-o-toluidin, m-Nitro-p-toluidin und Gemische dieser Verbb.

Die auf diese Weise entstehenden Azoxyfarbstoffe zeichnen sich durch ihre Echtheit und grünlich gelbe Nuance aus; sie werden am besten in Form von Paste verbraucht. (Pbl. **12**. 712. DRP. 58160. 7/6. 90. — Zus. Pat. zu 56456. 20/12. 89. C. **91**. II. 366.)

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rhein, *Darstellung von Sulfosäuren eines roten basischen Naphtalinfarbstoffes.* Der in der Patentschrift Nr. 56843 beschriebene gelbrote Farbstoff liefert beim Verschmelzen mit Anilin und salzsaurem Anilin eine in kaltem wie in heißem W. wl. Sulfosäure A. Aus dieser Sulfosäure A entsteht durch Einw. von konz. Schwefelsäure eine in heißem W. ll. Sulfosäure B; beide gehen beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbad in eine bereits in kaltem W. l. Sulfosäure C über. Die letztere stimmt in allen ihren Eigenschaften mit der im Patentanspruch 4 des Patentes Nr. 45370 beschriebenen ll. Sulfosäure überein und scheint mit dieser identisch zu sein.

Das als Sulfosäure B bezeichnete Prod. stellt infolge seines Egalisierungsvermögens einen wertvollen Wollfarbstoff dar; derselbe färbt die animalische Faser in saurem Bade bläulich rot.

In konz. Schwefelsäure lösen sich diese Sulfosäuren mit grüner Farbe. (Pbl. **12**. 713. DRP. 58197. 5/10. 90.)

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rhein, *Darstellung von Tetramethyldiamidothiobenzhydrol.* Das Tetramethyldiamidothiobenzhydrol wird dargestellt durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine mit Essigsäure schwach angesäuerte alkoh. Lsg. von Tetramethyldiamidobenzhydrol. Der Thiokörper scheidet sich in Form von öligen, allmählich erstarrenden Tropfen aus. Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren spaltet er Schwefelwasserstoff ab u. geht wieder in das gewöhnliche Hydrol über. Die Verb. schmilzt bei 81°.

Das Prod. dient zur Herstellung von Farbstoffen, wie z. B. Auramin. (Pbl. **12**. 713. DRP. 58198. 9/10. 90.)

M. Lange, Amersfoort, Holland, *Darstellung von α-Nitro-α-naphtylamin.* Die α-Naphtylaminoxaminsäure liefert beim Nitrieren mit der sechsfachen Mengen konz. Salpetersäure oder mit einem Gemisch von Salpeter-Schwefelsäure quantitativ die a-Nitro-a-naphthylaminoxaminsäure; diese Verb. krystallisiert aus h. W. und A. in hellgelben, feinen Nadeln vom Schmp. 190—195°. Durch Erwärmen mit Alkalien, Alkalicarbonaten oder mit verdünnten Mineralsäuren wird daraus der Oxalsäurerest abgespalten, u. man erhält glatt α-Nitro-α-naphtylamin. Dasselbe ist identisch mit dem von Liebermann dargestellten; es krystallisiert in gelben Nadeln vom Schmp. 190°. In verdünnten Säuren löst es sich in der Wärme. Durch anhaltendes Kochen mit Natronlauge geht es in α-Nitro-α-naphtol über; durch Reduktion erhält man α-α-Naphtylendiamin. (Pbl. **12**. 713. DRP. 58227. 6/9. 90.)

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rhein, *Darstellung von Auramin.* In der Patentschrift Nr. 53614 ist ein Verfahren beschrieben, um Farbstoffe der Auramingruppe durch Einw. von Schwefel auf Tetramethyldiamidodiphenylmethan bei Ggw. von Ammoniak oder von primären aromatischen Aminen darzustellen. Die gleichen Farbstoffe entstehen auch, wenn in dem genannten Verfahren an Stelle des Methankörpers das entsprechende Hydrol oder Thiohydrol angewendet werden. (Pbl. **12**. 713. DRP. 58277. 9/10. 90. — Zus. Pat. zu 53614. 8/8. 89.)

Schluſs der Redaktion: den 18. Nov. 1891.

Chemisches Central-Blatt.

1891 Band II. No. 24. 9. Dezember.

Apparate.

A. Gawalowski, *Klotzhalter für Wasch-, Trocknungs- und Absorptionsröhren.* Aus ziemlich starkem Holze (Fig. 79) läfst Vf. zwei kongruente Längsstücke von skizziertem Querschnitt herstellen, welche mittels Fe- oder Holzschrauben, eventuell

Fig. 79.

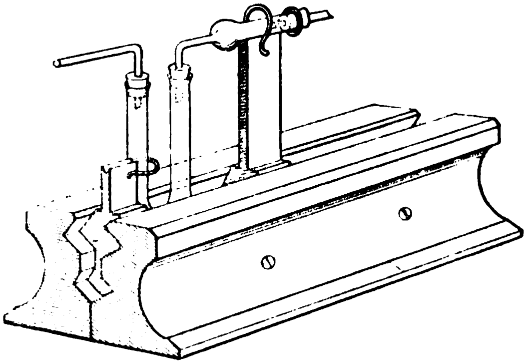


Fig. 80.

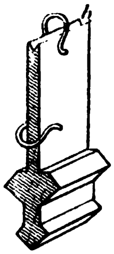


Fig. 81.

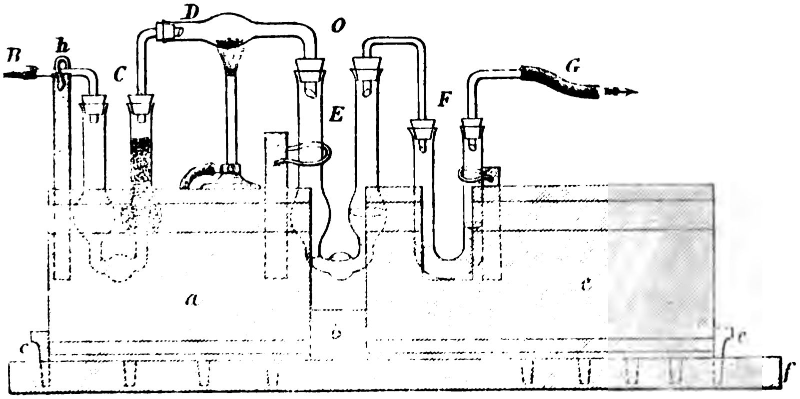


Fig. 82.

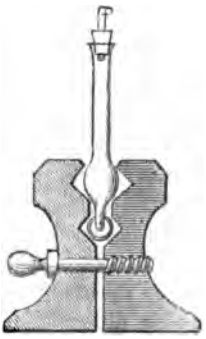


Fig. 83.

auch mittels Stirnzwingen, derart verbunden werden, dafs eine mittlere hohle Längsrinne entsteht. In dieser bewegen sich hölzerne Schieber (Fig. 81); letztere, in verschiedenen Dimensionen vorrätig, sind eventuell oben für Rohrauflage mit einer Längsrinne *h* (Fig. 81) versehen. Seitlich oder oben sind endlich noch Metallzwingen angebracht. — Fig. 80 zeigt die Befestigung einer U-Röhre und eines $CaCl_2$-Rohres;

Fig. 83 die Einschiebung einer PÉLIGOT'schen Röhre. — Fig. 82 versinnlicht die Röhrenanordnung bei der H_2S-Bestimmung nach BERZELIUS und H. ROSE. Um den Durchlauf der Gasblasen beobachten zu können, sind in Fig. 82 zwei Klotzhalter unter gleichzeitigem Einschub von niedrigen massiven Klötzchen *b* zwischen *a* u. *c* kombiniert, wodurch auch der untere Teil von *E* sichtbar bleibt; oder Vf. verwendet auch Klotzhalter mit Ausschnitt, wie bei *F*. Bei ersterer Anordnung setzt man *a* u. *c* nebst dem eingeschobenen massiven Klötzchen *b* auf ein in der Längsrichtung u. Mitte in geringen Abständen gelochtes Brett *f* und keilt die ganze Einrichtung mittels Holzkeilchen *e* fest, so daß der ganze Apparat gefahrlos transportiert werden kann. — *C*, eine PÉLIGOT'sche Röhre, ersetzt den Trockenturm des Apparates von BERZELIUS u. H. ROSE. (ZA. **30**. 581—83. Brünn.) HEFELMANN.

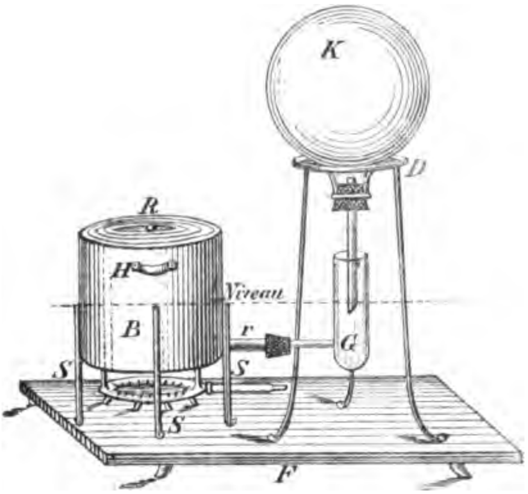


Fig. 84.

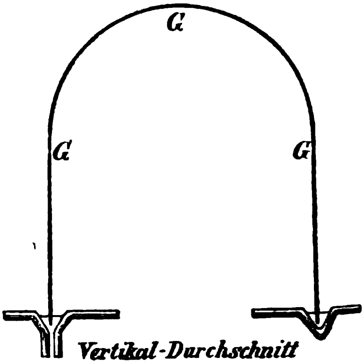


Fig. 85.

W. Dittmar, *Wasserbäder aus Porzellan.* An Stelle der früher hie und da gebräuchlichen porzellanenen Wasserbäder von Halbkugelform empfielt Vf. die in Fig. 84 versinnlichte Form, welche mit einer automatischen Vorrichtung zur Erhaltung eines konstanten Wasserniveaus kombiniert u. dadurch vor leichtem Zerspringen geschützt ist. — *B* (Fig. 84) ist ein cylindrischer Topf aus Porzellan, versehen mit einem Satz *R* von porzellanenen Einsatzringen, zwei Handhaben *H* und einem seitlichen Zuleitungsrohr *r*. An *r* ist das Glasgefäß *G* mittels eines gebohrten langen Korkes angehängt. Der an die Platte *F* festgenietete eiserne Dreifuß *D* dient als Stativ für den Wasserbehälter *k*. Zur Erhitzung des Bades dient ein gußeiserner Rundbrenner *L*; auf einem mit letzterem permanent verbundenen (in der Figur nicht sichtbaren) System radial stehender Eisenstäbe ruht das Bad. Eine mit kurzen Füßen versehene Platte *F* aus Eisenblech trägt das Ganze; die in *F* festgenieteten Stäbe *SSS* sichern dem Bade eine feste Stellung.

Um auf dem Wasserbade unter annäherndem Luftabschluß u. absolutem Staubabschluß arbeiten zu können, ist der Porzellantopf oben außer dem inneren noch mit einem nach außen gehenden, rinnenförmigen Rand (Fig. 85) versehen, in welchen eine dünnwandige Glasglocke *G* genau paßt. Beim Gebrauche stülpt man die Glocke über die Schale, legt ein kreisförmiges Stück dickes Filtrierpapier oben auf u. läßt einen Strom k. W. über die Glocke fließen. Die Dämpfe verdichten sich u. fließen unten ab. Zur Beschleunigung des Abdampfens bei unvollständiger Verdichtung der

Dämpfe kann man *G* mit einem Tubulus oder Ausschnitten versehen. (ChZ. **15**. 1467. Glasgow.) HEFELMANN.

Fritsch-Kreidl, *Aräopyknometer.* a. *Zur schnellen Bestimmung der Saccharometerprozente im Rübensafte.* Das Aräopyknometer (Fig. 86) ist im Prinzipe den Saccharometern gleich, doch genügt bei denselben zur Untersuchung ein geringes Saftquantum von 10 bis 12 ccm. Zur Gewinnung der nötigen kleinen Menge Saft dient eine Handpresse mit Rübenbohrer. Mit dem ausgepreſsten Safte wird das untere Gefäſs des Apparates bis zum Überlaufen gefüllt. Nach Füllung wird das Gefäſs zunächst mit der kleinen Glasplatte luftblasenfrei geschlossen, wodurch man stets ein gleiches Volum Saft erhält, und hierauf mittels der am Gefäſse angebrachten Schraube die Spindel des Aräopyknometers aufgesetzt. Die derart mit Saft beschickte Spindel wird nun in den mit W. gefüllten Cylinder eingesenkt und auf der Spindel die Saccharometerprozente abgelesen.

Fig. 86.

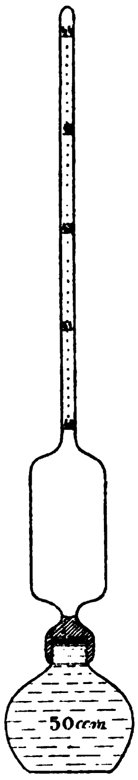


Fig. 87.

b. *Zur Bestimmung des spez. Gewichtes der Melasse.* Auf der Skala des Instrumentes (Fig. 87) lassen sich sowohl Grade BEAUMÉ bis 0,05 Grad Genauigkeit als auch die absoluten Gewichte der das Aräopyknometer beschwerenden M. ablesen. Man ist dadurch in der Lage, jederzeit durch Kontrolle des Gewichtes der Melasse mit dem Gewicht des dem Melassevolum gleichen Volums W. sich von der Genauigkeit des Instrumentes überzeugen zu können. Man treibt durch Erwärmen die Luftblasen aus der Melasse, füllt damit das genau 50 ccm fassende untere Gefäſs an, läſst auf 14° R. abkühlen, ergänzt die eingetretene Volumverminderung durch Nachfüllen u. verschlieſst luftblasenfrei mit dem zum Instrument gehörenden Deckgläschen. Man setzt dann die Spindel mittels der Schraube auf, senkt in W. von 14° R. ein u. liest die Beaumégrade ab. (BöZ. **15**. 530—32. 1/9.) SA.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Emanuel Pfeiffer, *Über den Angriff von Glas durch Wasser u. eine elektrische Methode zur Bestimmung desselben.* Es wurde die Zunahme des elektrischen Leitungsvermögens von möglichst reinem W. gemessen, welche letzteres infolge Eintauchens eines Glasstückes von bekannten Dimensionen im Verlauf einer bestimmten Zeit erfuhr. Das Widerstandsgefäſs war aus Porzellan, zur Messung diente die KOHLRAUSCH'sche Methode. Unter der Annahme, daſs die Zunahme, des Leitungsvermögens auf Rechnung von gelöstem Alkali zu setzen ist, findet Vf., daſs das bei 20° 1—2 Millionstel mg pro Stunde und qcm der Oberfläche des Glases sich lösen; wird das Glasstück vorher jedoch längere Zeit in heiſses W. gebracht, so sinkt diese Gröſse auſserordentlich, u. es ergiebt sich hieraus das praktische Resultat, daſs man auf diese Weise die Löslichkeit des Glases herabmindern kann. Mit der Temperatur

wächst die Löslichkeit, und zwar bei den Temperaturen 10°, 20°, 30° etwa im Verhältnis 25 : 100 : 673, also angenähert in geometrischer Proportion. Dauernde Behandlung des Glases mit W. von niederer Temperatur affiziert seine Löslichkeit für höhere Temperatur nicht wesentlich. Ob die Methode von praktischer Bedeutung werden kann, läſst sich vorläufig noch nicht übersehen, da sich Vf. bisher auf die Unters. nur einer einzigen Glassorte (Thüringer Röhrenglas) beschränkt hat. (W. **44.** 239 bis 64. München.) Nernst.

H. N. Warren, *Notiz über den Einfluſs des Lichtes auf explosive Gase u. unbeständige Verbindungen.* Wird auf Chlorknallgas durch eine starke Linse konvergent gemachtes Drummond'sches Kalklicht geworfen, so erfolgt Verb. u. Explosion erst nach einigen Minuten, bei Anwendung von Magnesiumlicht aber sofort. Ein ähnliches Verhalten zeigten Chlorstickstoff, Jodstickstoff u. Knallgold. (ChN. **64.** 197.) Bodländer.

Svante Arrhenius, *Bemerkungen zu Herrn E. Wiedemann's Aufsatz „Über Neutralisationswärmen"*. Von E. Wiedemann ist der Versuch gemacht worden (Sitzungsber. der phys. med. Societät zu Erlangen, Februar 1891), die Konstanz der Neutralisationswärmen ohne Zuziehung der Dissociationshypothese dahin zu erklären, daſs nahezu die gleiche Wärmemenge entwickelt wird, wenn bei analogen Verbb. z. B. Cl an die Stelle von Br tritt.

Vf. zeigt an der Hand thermochemischer Daten, daſs diese Voraussetzung den Thatsachen nicht entspricht; und selbst wenn die Erklärung E. Wiedemann's auch zutreffend wäre, so könnte sie darüber keine Auskunft geben, warum die Neutralisationswärme von dem elektrolytischen Dissociationszustande der reagierenden Stoffe in der von der Dissociationstheorie theoretisch vorausgesagt und experimentell verifizierten Weise abhängt.

Aus den Angaben des Vfs. läſst sich berechnen, daſs bei ca. 335° die Dissociationswärme des Wassers Null wird. E. Wiedemann hatte hiergegen den Einwand erhoben, daſs, wenn die Dissociationswärme Null wäre, das W. vollkommen zerfallen sein müſste, daſs aber die Zersetzungstemperatur des Wassers erst bei 2000° läge.

Vf. erwidert hierauf, daſs erstens ein Körper nicht vollständig zerfallen zu sein braucht, wenn die Dissociationswärme Null ist, wie Versuch und Thermodynamik übereinstimmend lehrt; zweitens ist Wasserdampf auch bei 2000° nicht vollständig zerfallen, wie man überhaupt nicht von einem bestimmten „Zersetzungspunkt" sprechen darf; drittens verwechsele E. Wiedemann die elektrolytische Dissociation des Wassers in Ionen mit der Dissociation in Sauerstoff u. Wasserstoff. (ZP. **8.** 419 bis 424. 11/9. Upsala.) Nernst.

J. Traube, *Zur Dissociationshypothese. Über den Gefrierpunkt verdünnter wässeriger Lösungen von Nichtelektrolyten und Elektrolyten.* Verf. teilt eine Anzahl Beobachtungen mit, wonach die Molekulardepression bei den Nichtelektrolyten mit der Verd. eine ähnlich groſse Zunahme erfährt wie bei den Elektrolyten. Die Zahlen stimmen nicht überein mit den neueren Messungen von Arrhenius u. Beckmann u. nur mangelhaft mit den älteren Beobachtungen Raoult's. Auſserdem findet Vf., ebenfalls im Gegensatz mit den bisherigen als zuverlässig angesehenen Resultaten, daſs auch bei den Elektrolyten die Molekulardepression mit der Verd. stark ansteigt, um sich anscheinend verschiedenen Endwerten zu nähern. Als Beispiele seien folgende Zahlen angeführt:

Molekulardepression von:

	$^1/_2$	$^1/_4$	$^1/_8$	$^1/_{16}$	$^1/_{32}$	$^1/_{64}$	$^1/_{128}$
Acetamid	19,6	20,0	21,0	22,9	26,2	32,0	35,8
Aceton	19,7	20,5	22,6	25,3	25,9	22,4	25,6
Kaliumchlorid . . .	34,8	36,1	38,9	42,9	48,6	52,5	52,5.

(Referent möchte darauf hinweisen, dafs der von ihm **91.** I. 6 geäufserte Zweifel an der Richtigkeit der Molekulardepressionen, welche für Rohrzucker nach Vf. einen ähnlichen Verlauf wie bei Acetamid nehmen sollten, nach den neuerdings (**91.** II. 517) publizierten Messungen von EYKMAN sowie denjenigen TAMMANN's berechtigt zu sein scheint.) (B. **24.** 1853—59. Hannover.) NERNST.

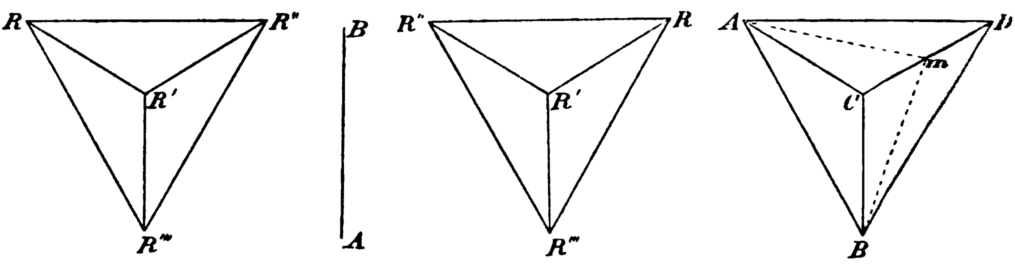
J. Traube, *Zur Dissociationshypothese. Über elektrisches Leitungsvermögen und Gefrierpunkt.* Verf. kombiniert die Zahlen, welche er über die Gefrierpunkterniedrigungen der Elektrolyte erhalten hat (s. oben), mit seinen Messungen über ihr galvanisches Leitungsvermögen und gelangt zu dem Resultate, dafs an einer Beziehung, wie sie von ARRHENIUS (**88.** 215) entdeckt und von anderen (**89.** I. 530) bestätigt worden ist, nicht zu denken sei.

Die Methode, nach welcher Vf. das Leitungsvermögen bestimmte, war die KOHLRAUSCH'sche; doch wurden infolge Benutzung eines ungeeigneten Widerstandsgefäfses ,wegen der Polarisationserscheinungen meist zu wenig scharfe Resultate bei den Nichtelektrolyten erhalten. In der That weisen die Zahlen des Vfs. (z. B. beim KCl) ziemlich grofse Abweichungen von den vorzüglich übereinstimmenden Zahlen OSTWALD's, WALDEN's, VICENTINI's u. a., speziell von den Ergebnissen der klassischen Unterss. FR. KOHLRAUSCH's auf. Da aufserdem die Messungen des Gefrierpunktes, welche Vf. angestellt hat, weit sich entfernen von den bisher als sicher angesehenen, so findet Vf. natürlich zwischen den aus dem Leitungsvermögen und aus den kryoskopischen Bestimmungen berechneten Dissociationsgraden grofse Abweichungen, auf grund deren er das eingangs erwähnte negative Resultat für unzweifelhaft festgestellt erklärt. (B. **24.** 1859—64. Hannover.) NERNST.

Philipp-A. Guye, *Studie über die molekulare Dissymmetrie.* Nachdem PASTEUR (1860) die Beziehungen zwischen der nicht sich deckenden Hemiëdrie u. der optischen Aktivität entdeckt hatte, zeigte er, dafs sich alle chemischen Verbb. in zwei Klassen teilen lassen, nämlich in solche mit dissymmetrischer und solche mit homoedrischer Anordnung der Atome im Molekül. Zu den ersteren gehören alle aktiven Körper, u. mufs jedem rechtsdrehenden Körper ein linksdrehender entsprechen. Durch Nebeneinanderlegung der rechten und linken dissymmetrischen Molekularanordnung resultieren optisch inaktive Verbb. (racemiques). Diese Thatsachen sind die ersten festen Grundlagen der heutigen Stereochemie. Die Grundlagen der letzteren, besonders in bezug auf die molekulare Dissymmetrie in ein System zu bringen, ferner die Angabe eines Modus der Wertbestimmung der molekularen Dissymmetrie durch das sog. Prod. der Asymmetrie, ferner die Ableitung der zwei ersten Gesetze der drehenden Kraft in den organischen Reihen aus letzterem Prod. sind Gegenstände der theoretischen Betrachtungen vorliegender Arbeit. Der experimentelle Nachweis gründet sich auf das optische Studium aktiver, verschiedenen Gruppen (s. u.) angehöriger Körper. — Auf grund des Verhaltens dissymmetrischer Körper stellte PASTEUR folgende Prinzipien auf: 1. Die Gruppierung der Atome im Molekül eines aktiven Körpers kann nur dissymmetrisch zu dem nicht deckenden Bild sein. 2. Einem rechts dissymmetrischen Körper entspricht also immer ein solcher mit Linkssymmetrie, einem rechtsdrehenden immer ein linksdrehender. Die Atomgruppierungen dieser beiden Körper sind bei dem einen umgekehrt wie bei dem anderen, wie ein rechts-unregelmäfsiges Tetraeder das umgekehrte des links-unregelmäfsigen ist, wie die rechte zur linken Hand. 3. Alle physikalischen Eigenschaften eines rechtsdrehenden Körpers sind mit Ausnahme der Einw. auf das polarisierte Licht jenen des verkehrten linksdrehenden gleich. Die Intensität der Drehung rechts u. links ist gleich grofs. Die chemischen Eigenschaften sind mit Ausnahme ihrer Einw. auf selbst aktive Körper, z. B. Cinchonintartrat, ebenfalls dieselben. 4. Jede Verb. mit dissymmetrischem Molekül

zeigt sich außer in den beiden aktiven Varietäten auch noch in einer dritten symmetrischen Form (optisch inaktiv), entstanden durch Aneinanderlagerung der rechts- u. linksdrehenden. 5. Diese optisch inaktive Form kann in die rechte u. linke Varietät getrennt werden. 6. Viele scheinbar symmetrische Körper sind wahrscheinlich solche racemöse. — Alle in Lsg. aktiven Körper zeigen im krystallisierten Zustande den Charakter der nicht sich deckenden Hemiëdrie, so daſs letztere in diesem Falle eine Folge der Dissymmetrie des Moleküls ist. — Folgende drei Prinzipien: 1. Die organischen aktiven Verbb. sind durch wenigstens ein asymmetrisches Kohlenstoffatom charakterisiert (Le Bel u. van't Hoff), 2. die Atome bewahren im Molekül nur eine relative Beweglichkeit, 3. den allgemeinen Formeln CR^3R' und $CR^2R'R''$ entspricht nur je ein einziges Isomeres, — führen zu dem Tetraederschema (Fig. I). Sind vier Atome mit Kohlenstoff verbunden, so befinden sich die mittleren Lagen derselben nicht in derselben Ebene. Drei derselben bilden eine Ebene, das vierte befindet sich notwendig außerhalb derselben, und sind die vier mittleren Stellungen derselben ungefähr wie die vier Ecken eines Tetraeders orientiert. Das Kohlenstoffatom befindet sich endlich in der Mitte dieses Tetraeders. Annähernd kann man der Einfachheit wegen mit van't Hoff dieses Tetraeder als regulär betrachten. Das tetraedrische Schema genügt allen von Pasteur in seinen Studien über molekulare Dissymmetrie aufgestellten Bedingungen (s. o.) u. erlaubte, mehrere sehr wichtige Thatsachen vorauszusehen, so bei Anwesenheit von zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen die Möglichkeit von vier Modifikationen: die rechtsdrehende, die linksdrehende, die racemöse und die nicht zerlegbare inaktive Modifikation, ferner bei mehreren asymmetrischen Kohlenstoffatomen im Molekül die Existenz einer gröſseren Anzahl von optischen Isomeren (Haller: Camphergruppe; Wallach: Terpene, Limonen). Sehr interessante Resultate lieferte die Anwendung auf äthylenartige Körper (J. Wislicenus u. seine Schüler) u. auf die Additionsprodd. des Benzols (v. Baeyer). Nach den Arbeiten von Le Bel, Auwers u. V. Meyer, Hantzsch u. Werner, Beckmann u. Goldschmidt werden stereochemische Betrachtungen auch auf die Stickstoffderivate anzuwenden sein. — Nehmen wir ein asymmetrisches Kohlenstoffatom $CRR'R''R'''$ an, so zeigt uns das eine Tetraeder (I) die rechte und das andere (II) die linke Dissymmetrie an. Die Linie AB stellt die Spur der Ebene (senkrecht auf der Ebene der Figur) dar, nach welcher die zwei Tetraeder symmetrisch sind.

I II III



Bei fast gleichen Massen, z. B. R = 100, R' = 101, R'' = 102, R''' = 103, wird die Dissymmetrie des Moleküls weit unter jener eines Körpers von sehr verschiedenen Massen, z. B. R = 1, R' = 10, R'' = 100, R''' = 1000, sein, so daſs der erstere Körper eine optische Aktivität von nahezu gleich 0, der zweite aber starke Aktivität zeigen wird, u. sind demnach die Veränderungen im Drehungsvermögen in derselben Reihe von Derivaten ein Maſs der Dissymmetrie. Jeder zur Berechnung der Dissymmetrie dienende Ausdruck muſs folgenden Bedingungen genügen: 1. Er muſs sich

aufheben, wenn das Kohlenstoffatom symmetrisch wird. 2. Er muſs das Vorzeichen beim Übergang von der Rechts- nach der Linkssymmetrie ändern. — Ein asymmetrisches Tetraeder besitzt keine Symmetrieebene, ein symmetrisches dagegen eine oder mehrere, u. zwar sechs bei den Körpern CR^4, drei bei $CR'R^3$ u. eine bei $CR'R''R^2$. Jede dieser Ebenen geht durch eine Kante *AB* des regelmäſsigen Tetraeders und schneidet die gegenüberliegende Kante *CD* in der Mitte *m* (s. III). So lange das Kohlenstoffatom symmetrisch ist, wird sich der Schwerpunkt des Mol. in wenigstens einer der sechs Kohlenstoffsymmetrieebenen befinden, während, sobald der Kohlenstoff asymmetrisch wird, der Schwerpunkt des Moleküls auſserhalb dieser Ebenen zu liegen kommt. Bezeichnen wir mit d_1, d_2, d_3, d_4, d_5, d_6 die Entfernungen des Schwerpunktes von jeder der sechs Kohlenstoffsymmetrieebenen, so ist das Produkt:

$$P = d_1 \, . \, d_2 \, . \, d_3 \, . \, d_4 \, . \, d_5 \, . \, d_6 \, ,$$

Asymmetrieprodukt genannt, ein Maſs für die Dissymmetrie des Tetraeders u. folglich auch für das Drehungsvermögen.

Die Faktoren d_1, d_2 etc. haben die Vorzeichen (+) oder (—), je nachdem sie auf der einen oder anderen Seite der Symmetrieebenen liegen. Wird ein Faktor $d = 0$, so wird $P = 0$, d. h. das Kohlenstoffatom wird symmetrisch. Der Übergang von der Rechtsdissymmetrie zur Linksdissymmetrie ergiebt sich aus der Änderung des Vorzeichens. — Hinsichtlich der Lage des Schwerpunktes des Moleküls ist zu unterscheiden, ob die Massen RR'R''R''' an den Ecken des Tetraëders konzentriert oder nicht angenommen werden. Im ersteren Falle liegt der Schwerpunkt des Moleküls in bezug auf jede Symmetrieebene nach der Seite des Eckes mit dem Massenmaximum zu. Im zweiten Falle, wo sich die Massen R, R', R'', R''' auf den Verlängerungen der vom Mittelpunkte der Figur nach den Ecken gezogenen Geraden befinden, liegt der Schwerpunkt des Moleküls nach der Ecke des Momentmaximums zu. Die Entfernungen, in welchen sich die Schwerpunkte der Massen R, R', R'', R''' befinden, lassen sich relativ durch der Theorie der Molekularvolume entliehene Betrachtungen schätzen und sind nicht sehr verschieden von einander. Die Molekularrefraktion ist dem sphärisch angenommenen Molekularvolum ungefähr proportional; andererseits ergeben sich diese Molekularrefraktionen aus der Summe der Atomkoeffizienten. Durch Ziehen der Kubikwurzel aus diesen Koeffizienten erhält man Zahlen, welche mit *Atomdurchmesser* bezeichnet werden und einigermaſsen die Durchmesser der mittleren Aktionssphäre der Atome darstellen. Die Werte für diese Atomdurchmesser sind z. B. für *C* (einfach gebunden) 1,33; H 1,03; Hydroxylsauerstoff 1,15; Äthersauerstoff 1,18; N 1,40; Cl 1,82; Br 2,07; J 2,40. — Aus dem Asymmetrieprodukt ergeben sich folgende zwei Rotationsgesetze: 1. Bleibt durch Substitution eines Elementes oder Radikals durch ein anderes im Molekül eines aktiven Körpers der Schwerpunkt auf derselben Seite der Symmetrieebenen des aktiven Kohlenstoffes, so behält das Drehungsvermögen des Substitutionsprod. dasselbe Vorzeichen. 2. Wird durch die Substitution der Schwerpunkt von der einen auf die andere Seite der Symmetrieebene verlegt, so haben die Drehungsvermögen der primären Substanz u. des Substitutionsproduktes entgegengesetzte Vorzeichen. — Zum experimentellen Nachweis dieser zwei ersten Gesetze des Drehungsvermögens untersuchte Verf. eine Reihe einfacher aktiver Derivate, und zwar in erster Linie jene mit einem einzigen asymmetrischen, in einer offenen Kette gelagerten Kohlenstoffatom. Hinsichtlich der polarimetrischen Beobachtungen sei bemerkt, daſs, so lange dieselben nicht scharf unter sich vergleichbar sind, d. h. nicht unabhängig von der Länge der Flüssigkeitsschicht, der Temperatur u. dem Lösungsmittel gemacht werden können, man nur zu qualitativen Resultaten kommt und einstweilen darauf verzichten muſs, die quantitativen Gesetze zu finden, nach welchen die Änderungen der Vorzeichen

des Drehungsvermögens und ihre absoluten numerischen Variationen verlaufen. — I. *Aktive Amylderivate*: Das aktive Amylchlorid, $\frac{CH_3}{C_2H_5}>C<\frac{H}{CH_2Cl}$ (rechtsdrehend), besitzt ein asymmetrisches Kohlenstoffatom mit den Massen: H = 1, CH_3 = 15, C_2H_5 = 29, CH_2Cl = 49,5, welche man annäherungsweise konzentriert an die vier Ecken des Tetraeders gelagert denken kann. Werden nun in der Gruppe CH_2Cl als dem Massenmaximum Substitutionen so vorgenommen, daſs diese Gruppe ihre gröſsere Masse den anderen gegenüber bewahrt, so müssen diese aktiven Substitutionsprodd. nach dem ersten Gesetz über das Drehungsvermögen dasselbe Vorzeichen wie das Amylchlorid haben und daher auch rechts drehen — eine Voraussetzung, welche an 43 untersuchten Derivaten sich bestätigte. Z. B. Amylchlorid $[\alpha]_D = + 1^\circ 6'$; Amylbromid $[\alpha]_D = + 4^\circ 24'$; Amyljodid $[\alpha]_D = + 8^\circ 20'$; Amylcyanür $[\alpha]_D = + 1^\circ 16'$; Methylamyläther $[\alpha]_D = + 0^\circ 7'$; Benzylamyläther $[\alpha]_D = + 0^\circ 53'$; Amylacetat $[\alpha]_D = + 1^\circ 29'$; Amylbenzoat $[\alpha]_D = + 2^\circ 15'$; Amyloxalat $[\alpha]_D = + 2^\circ 40'$ (mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen); Valeraldoxim $[\alpha]_D = + 0^\circ 45'$; Valeriansäure $[\alpha]_D = + 5^\circ 6'$, resp. $+ 9^\circ 44'$; Äthylvalerat $[\alpha]_D = + 2^\circ 15'$; Amylvalerat $[\alpha]_D = + 5^\circ 55'$ (mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen); Dichloramylamin, $C_5H_{11}NCl_2$, $[\alpha]_D = + 2^\circ 6'$. Diejenigen Körper, welche dem Gesetze nicht zu folgen scheinen, sollen einem genauen Studium unterworfen werden. — II. *Sekundäre Amylderivate:* Der sekundäre Amylalkohol und das sekundäre Amylchlorür drehen nach links, das aus dem Alkohol bereitete Jodür ($[\alpha]_D = + 1^\circ 8'$) nach rechts, was eine Bestätigung der beiden ersten Gesetze (s. o.) ist. Durch Ersatz von OH 17 durch Cl 35 bleibt nämlich der Schwerpunkt des Mol. auf derselben Seite der Symmetrieebene, während bei Ersatz von OH 17 durch J 127 der Schwerpunkt bei einer Ebene auf die andere Seite zu liegen kommt und dadurch das Jodür rechtsdrehend wird. (Fortsetzung folgt.) (AGen. [3.] **26.** 97—126 und 201—28. [August und September.) WACHTER.

F. Osmond, *Kalorimetrische Untersuchungen über den Zustand des Siliciums und Aluminiums im Guſseisen.* Vf. schlieſst aus seinen Verss., daſs sich das Si mit dem Fe unter Wärmeentwicklung verbinden kann, daſs aber die gebildete Verb. durch einen Überschuſs von Eisen dissociiert wird und nur besteht, wenn der Druck des Siliciums in der Legierung hinreichend ist. Aluminium l. sich im geschmolzenen Eisen mit Wärmeabsorption. (Cr. **113**. 474—76. [12/10.*].) SACHSSE.

Léon Pigeon, *Bildungswärme des Platinbromids u. seiner Verbindungen.* Die Lsg. des Bromids in W. entwickelt:

$PtBr_4$ + aq. = $PtBr_4$ gelöst . . . . . . + 9,86 Cal.

Bei der Reduktion der Lsg. mittels Kobalt erhält man:

$PtBr_4$ gel. + 2Co = 2$CoBr_2$ gel. + Pt . +93,59 Cal.

Die Bildung zweier Moleküle Bromkobalt, gelöst, entwickelt 145,88 Cal. Die Differenz 52,29 Cal. entspricht der Bildungswärme des gel. Platinbromids:

Pt + Br_4 + aq. = $PtBr_4$ gelöst . . . . +52,29 Cal.

Die Differenz zwischen dieser Zahl u. der, welche die Lösungswärme giebt (9,86), giebt die Bildungswärme des wasserfreien Bromids +42,43 Cal. Das feste Bromid wurde in verd. Bromwasserstoffsäure gelöst:

$PtBr_4$ + 2HBr + aq. = $PtBr_6H_2$ gel. . . +18,27 Cal.

Die neue Zahl dient zur Berechnung der Bildungswärme der gel. Bromplatinsäure aus Platin, Brom und Bromwasserstoff:

Pt + Br_4 + 2HBr gel. = $PtBr_6H_2$ gelöst +60,70 Cal.

Um die Bildungswärme der krystallisierten Bromplatinsäure, $PtBr_6H_2.9H_2O$, zu berechnen, muſs man die Lösungswärme dieser Verbindung kennen, welche —2,86 Cal. ist. Folglich hat man:

$$Pt + Br_4 + 2HBr + 9H_2O = PtBr_6H_2.9H_2O + 63{,}56 \text{ Cal.}$$

(Cr. **113.** 476—79. [12/10.*].) SACHSSE.

Anorganische Chemie.

W. Muthmann, *Bemerkung.* Gegenüber RETGERS (**91.** II. 558) bemerkt Verf., daſs nach seinen Untersuchungen das *metallische Selen* mit dem Tellur isomorph ist, daſs hingegen eine Isomorphie des letzteren Elementes mit den Platinelementen nicht anzunehmen sei. Auſserdem wird auf die vom Vf. klargestellten Beziehungen zwischen Schwefel u. Selen verwiesen. (ZP. **8.** 396—97. 11/9.) NERNST.

Henri Moissan, *Untersuchungen über das Fluor.* Während die Fluorwasserstoffsäure und analoge Verbb. den elektrischen Strom nicht leiten, ist wasserfreier Fluorwasserstoff, in welchem Fluorkalium gelöst ist, ein guter Leiter der Elektrizität. Auf dieses Prinzip hat Verf. seine Darst. des reinen Fluors gegründet (**86.** 663. 690. 691; **88.** 136; **90.** I. 153). Den Apparat, welchen Vf. zur Elektrolyse dieses Gemisches von HF u. KF benutzt, zeigt Fig. 88. Die U-förmige Röhre besteht aus Platin u. kann 100 ccm HF aufnehmen. Die Stopfen *FF* bestehen aus Fluſsspatcylindern, welche mit dickem Platinblech *p* umgeben sind, in welches das Schraubengewinde eingeschnitten ist, mit welchem die Stopfen in die Röhren befestigt sind. Durch die Fluſsspatstopfen hindurch u. durch sie isoliert gehen die Platinelektroden *tt*. Der elektrolytische Apparat wird in ruhig bei —23° sd. Chlormethyl gestellt und mit dem Ansatzrohre des Schenkels, in welchem sich das *F* entwickelt, mit einer kleinen Platinschlange verbunden, deren Temperatur so niedrig als möglich (—50°) gehalten wird. Da die HF bei 19,5° sd., so wird dadurch dieselbe, soweit sie durch den Gasstrom mit in die Vorlage übergerissen wird, zurückgehalten. Die geringe Menge HF, welche der Tension ihres Dampfes bei —50° entsprechend, noch weiter geht, gelangt dann mit dem F in zwei röhrenförmige Platinvorlagen, welche mit kleinen Stücken Fluornatrium gefüllt sind, die die HF in Form von Fluorwasserstofffluornatrium festhalten. Das NaF ist für diesen Zweck dem früher angewandten KF vorzuziehen, weil es keine Feuchtigkeit anzieht. Alle Teile dieses Apparates sind mit einander durch Schraubenmuttern und Gewinde verbunden, zwischen denen Bleischeiben ein-

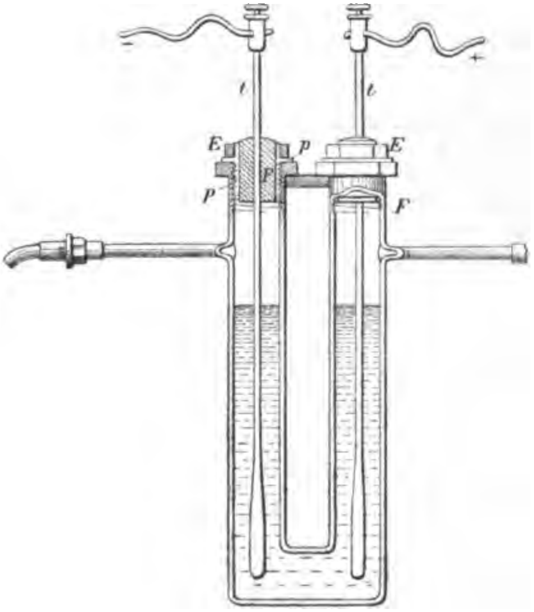


Fig. 88.

gequetscht sind. Das Blei verwandelt sich in Berührung mit dem F in weißes Fluorblei, wobei eine Volumvermehrung stattfindet, die die Dichtung vermehrt. Diese Dichtung war unmöglich bei Versuchen, wo es sich um Wägungen handelte, und sie wurde dann durch eine solche von schwammigem Golde, aus Chlorgold durch schweflige Säure ersetzt.

Die elektrolytische Zers. des Gemenges von KF u. HF hat Vf. früher in der einfachen, durch die beiden folgenden Gleichungen ausdrückbaren Weise aufgefaßt:

$$KF = K + F \qquad \text{und} \qquad K + HF = KF + H.$$

Der Vorgang ist indes komplizierter. Das zunächst frei werdende F greift zuerst das Pt an und liefert Fluorplatin, das sich mit dem alkal. Fluorid wahrscheinlich verbindet. Erst dann, wenn dieses Doppelsalz in der Lsg. vorhanden ist, wird der elektrolytische Vorgang regelmäßig. Das Salzgemenge giebt dann am negativen Pole H und gleichzeitig eine unl. schwarze Verb., die aus K, Pt u. F oder HF besteht.

Vf. wendet sich nunmehr zur Disposition der Verss., bei welchen die verschiedensten Substanzen mit dem F in Berührung gebracht werden sollten. Ist die betreffende Substanz fest, dann kann man sie in Platinröhren mit dem F zusammenbringen. Greift indes der feste Körper das Platin an (Phosphor), oder muß eine Temperatur angewandt werden, bei welcher F auch das Pt angreift (500°), so ersetzt man die Platinröhre durch eine Röhre von Flußspat. Bei flüssigen Körpern kann man Glasgefäße anwenden, deren Wandungen mit der Fl. befeuchtet sind, sobald bei der Rk. nicht HF entsteht. Anderenfalls benutzt man Gefäße aus Platin oder Flußspat. Bei gasförmigem Körper wendet man endlich den in Fig. 89 dargestellten Apparat an, der aus einer durch zwei durchsichtige Flußspatplatten geschlossenen Platinröhre besteht. Dieselbe besitzt drei Ansatzrohre, von welchen das eine zum Einleiten des F, das zweite zum Einleiten des zu untersuchenden Gases u. das dritte zum Ableiten des Prod. dient.

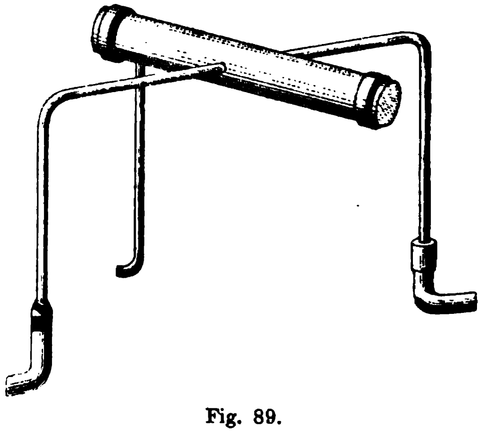


Fig. 89.

Einwirkung des Fluors auf Metalloide. Vf. wiederholt hier zum Teil ältere Angaben, auf die wir verweisen (**88.** 136). F verbindet sich mit H ohne Zufuhr äußerer Energie (Licht oder Wärme) u. mit Entstehung einer sehr heißen, bläulichen, rotgesäumten Flamme. Auf O ist F ohne Einw., möglicherweise besteht aber eine Verb. zwischen Ozon und F, wie Vf. aus gewissen Erscheinungen bei der Zers. von W. durch F zu schließen geneigt ist. Schwefel wird sofort im F entzündet, das gasförmige Prod. riecht stark nach Chlorschwefel, läßt sich nicht entzünden u. greift erhitzt Glas an. Auch Selen und Tellur werden heftig angegriffen. Chlor verbindet sich nicht mit F, Brom verbindet sich mit Feuererscheinung, die Wärmeentwicklung scheint indes nicht groß zu sein. Mit Jod erfolgt ebenfalls Feuererscheinung. Das Prod. kondensiert sich als dichtes, farbloses Öl, welches an der Luft raucht, Glas angreift und durch W. mit zischendem Geräusch zers. wird. Bringt man Phosphor mit F in Berührung, so findet lebhaftes Erglühen statt, und man erhält bei überschüssigem F ein an der

Luft rauchendes Gas, dem durch Hg das überschüssige F entzogen werden kann, und das aus PF_5 besteht, bei überschüssigem P entsteht ebenfalls gasförmiges PF_3. Trifluorid wird durch F in Pentafluorid umgewandelt. Roter P wird ebenso lebhaft durch P angegriffen wie gewöhnlicher Phosphor. Arsenik wird von F ebenfalls unter Erglühen angegriffen. Das Prod. besteht aus einer rauchenden Fl., wahrscheinlich einem Gemenge von Tri- u. Pentafluorid (vgl. **90.** I. 417). Bezüglich der Mitteilung über die Wirkung des F auf die verschiedenen Modifikationen des C verweisen wir auf **90.** I. 572, bezüglich derselben auf Bor u. Si ist **88.** 136 zu vergleichen.

Einwirkung des Fluors auf Metalle (vergl. **88.** 136). K, Na, Ca u. Mg werden unter lebhaftem Erglühen angegriffen. Fe verhält sich ähnlich. Al bedeckt sich mit einer Schicht von Fluorid, welche einen tieferen Eingriff verhindert, bei Rotglut wird die Einw. sehr lebhaft mit Erglühen. Eisen als Draht oder Feilspäne wird bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei Rotglut heftig angegriffen, ebenso durch H reduziertes Fe schon bei gewöhnlicher Temperatur. Chrom u. Mangan verhalten sich dem Fe ähnlich. Zink verbindet sich in der Kälte nicht mit F, heftig beim Erhitzen, ebenso Zinn und Wismut. Mit Antimon tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur Erglühen ein. Blei giebt bei gewöhnlicher Temperatur langsam weifses Fluorid, beim Erwärmen erfolgt Erglühen; noch etwas weniger energisch ist die Rk. mit Cu und auch mit Ag. Quecksilber nimmt F bei gewöhnlicher Temperatur ohne weiteres auf. Gold wird bei gewöhnlicher Temperatur nicht, bei Dunkelrotglut langsam angegriffen. Das Goldfluorid ist flüchtig u. zers. sich wenig über seiner Bildungstemperatur in Gold u. F (vgl. hierüber u. über das Verhalten des Pt **90.** I. 86.)

Einwirkung des Fluors auf einige Metalloidverbindungen: Wasser (vgl. **88.** 136). Schwefelwasserstoff, Zersetzung mit Feuererscheinung, Prodd. HF und Fluorschwefel. Schweflige Säure (gasförmig), Zers. mit Flamme. Schwefelsäure, nur geringe Zers. Salzsäure, Zers. unter Umständen mit heftiger Explosion, Prodd. HF und Cl Jod- und Bromwasserstoff, Zers. mit Flamme. Ammoniak, desgl. Phosphorsäureanhydrid, Zers. bei Dunkelrotglut, Prodd. Phosphorfluorid und Oxyfluorid (vgl. **91.** I. 1050). Phosphorpenta- und -trichlorid, Feuererscheinung, Prodd. freies Chlor und Phosphorfluoride. Kohlenoxyd und Kohlensäure, ohne Einw. Schwefelkohlenstoff, Zers. mit Flamme, Prodd. gasförmiges Schwefel- und Kohlenstofffluorid. Tetrachlorkohlenstoff (vgl. **90.** II. 82).

Einwirkung auf Metallverbindungen. Chloride, Bromide u. Jodide werden meist schon in der Kälte von dem F heftig angegriffen. Auch Oxyde, z. B. Kalk, Baryt, Thonerde erglühen im F-Strome, wobei sich Fluorid bildet und O entwickelt wird. Sulfate werden bei höherer Temperatur zers. Aus K-Sulfat entwickeln sich dabei weifse Dämpfe und es bleibt KF zurück. Nitrate (K und Ammoniumnitrat bleiben bei gewöhnlicher Temperatur unverändert, bei höherer Temperatur erfolgt Rk. (mit Ausnahme des K-Nitrats, das auch bei Dunkelrotglut unverändert bleibt). Phosphate werden von F leichter angegriffen als Sulfate. K-Dicarbonat wird von F nicht zers. Einfache Carbonate werden dagegen leicht zers. Na-Carbonat wird schon in der Kälte vom F angegriffen, die Masse erglüht, und es bleibt NaF zurück. Dieser Unterschied zwischen einem Dicarbonat u. Carbonat ist sehr bemerkenswert.

Einwirkung des Fluors auf organische Verbindungen. Vf. hat eine grofse Anzahl der Einw. des F ausgesetzt. Der Erfolg war der vorauszusehende, und es trat überall heftige Rk. ein, wobei man meist ohne Entstehung von Zwischenprodd. sofort zu den Endprodd. der Rk. Fluorwasserstoff u. -kohlenstoff gelangte (**90.** II. 82).

Das F steht in Bezug auf chemische Energie an der Spitze aller Elemente. Bezüglich seiner physikalischen Eigenschaften ist **90.** I. 153. 154 zu vergl. (Am. [6.] **24.** 224—82. Oktober.) SACHSSE.

Karl Reich, *Über die Löslichkeit von Natriumcarbonat und -dicarbonat in Kochsalzlösungen.* Zur Untersuchung der auch technisch für den Solvayprozefs

wichtigen Löslichkeit von Na_2CO_3 in Kochsalzlsgg. verschiedenen Gehaltes wurden letztere mit überschüssigem wasserhaltigen Carbonat mittels eines Rotationsapparates in Glasgefäfsen geschüttelt; der Rotationsapparat befand sich ganz unter W. von 15° C. Nach 1—2-stündigem Schütteln wurde durch ein trocknes Filter filtriert und im Filtrat das Chlornatrium mit Silberlsg., das kohlensaure Natrium mit HCl maſsanalytisch bestimmt. Es lösen bei 15° 100 Gewichtsteile W. mit einem Gehalt von x Teilen NaCl y Teile krystallisierte Soda

x (NaCl)	0,00	4,03	8,02	12,02	16,05	19,82
y ($Na_2CO_3 + 10H_2O$)	61,42	53,86	48,00	43,78	40,96	39,46
x (NaCl)	23,70	27,93	31,65	35,46	37,19	37,27
y ($Na_2CO_3 + 10H_2O$)	39,06	39,73	41,44	43,77	45,22	45,32

Die beiden letzten Lsgg. waren mit beiden Salzen gesättigt. Die Löslichkeitsverhältnisse lassen sich sehr angenähert durch die Gleichung ausdrücken:

$$y = 61{,}406 - 2{,}091\,077\,x + 0{,}055\,493\,x^2 - 0{,}000\,297\,357\,x^3.$$

Die Löslichkeit der Soda ist am geringsten in einer Kochsalzlsg., die auf 100 g W. 23,15 g NaCl enthält, u. beträgt 39,05 g. D. der Lsgg. ist nicht bestimmt worden.

Durch Einleiten von CO_2 bis zur Sättigung in Lsgg., die beide Salze enthielten, Schütteln, Filtrieren und Titrieren wurde die Löslichkeit von Natrumdicarbonat in Kochsalzlsgg. bestimmt. 100 g W. mit x g NaCl lösen bei 15° C. z g $NaHCO_3$, während p % des ursprünglich in der mit Soda gesättigten Lsg. vorhandenen Na_2CO_3 als $NaHCO_3$ gefällt werden:

x	10,642	15,804	15,932	21,618	23,71
z	2,998	1,869	1,847	1,061	0,886
p	82,62	87,95	88,07	93,25	94,6

(MCh. **12**. 464—73. [16/7.*]; Wien, techn. Hochschule.) Bodländer.

G. **Brügelmann**, *Beiträge zur Charakteristik der alkalischen Erden und des Zinkoxydes.* Vf. gibt Berichtigungen u. Ergänzungen zu seinen früheren Mitteilungen (vgl. **76**. 56; **78**. 95. 515). 1. Auch in Graphittiegeln ist es unmöglich, aus $Ba(OH)_2$ reines BaO zu erhalten. Die früher beschriebenen Nadeln von BaO bestehen zwar grofsenteils aus BaO, sind auch von einheitlichem Habitus, l. sich jedoch nicht vollständig und sind deshalb unrein. 2. Das unter 1 Gesagte gilt in geringerem Grade auch für SrO u. CaO. Alles das, was Vf. früher (**90**. I. 959) über die Darst. der alk. Erdoxyde aus ihren Hydraten u. Carbonaten in anderen als Pt-Gefäfsen gesagt hat, ist ungiltig, vor allem ist von einem Dimorphismus bei BaO keine Rede. — 3. Die Angabe der Lehrbücher, $SrCO_3$ schm. bei der Zers., ist unrichtig; es findet nur ein Schwinden und Sintern der M. statt. $Ba(OH)_2$ ist nur in schärfster Weifsglut vollständig u. genügend schnell zu entwässern. — 4. Als Experimentier-Gasofen empfiehlt Vf. denjenigen von H. Seger (Bezugsquelle: Th. Jssem, Berlin, Stralsunderstr. 9). (ZA. **30**. 579—80. Bonn.) Hefelmann.

E. **Balestra**, *Verbindungen des Mercuriammoniums.* Die Verb. $NH_2HgCl.HgCl_2$ hat Millon erhalten, indem er zu einem grofsen Überschufs von Quecksilberchlorid Ammoniak in kleinen Anteilen zusetzte. Da Vf. beobachtete, dafs auf Zusatz von so viel Ammoniak, als zur vollständigen Fällung oder zur Aufhebung der roten Lackmusreaktion der Fl. ausreicht, sich unschmelzbarer, weifser Präcipitat ($Hg_2NCl.NH_4Cl$) bildet, so suchte er nach besseren Verhältnissen und fand diese, indem er nur die Hälfte von verd. Ammoniak anwandte, welche zur vollständigen Fällung des Quecksilbers notwendig war. Der Nd. entspricht in seinen physikalisch-chemischen Eigenschaften der Beschreibung von Millon, entwickelt aber auch beim Kochen mit Kali kein Ammoniak, erzeugt dasselbe indes reichlich in Berührung mit einer konz.

Lsg. von Bromammonium (vgl. PESCI **90.** II. 618), wodurch bewiesen wird, dafs der N nur in Form von Mercuriammonium vorhanden ist. Aus seinen Verss. schliefst Vf., dafs die richtige Formel $Hg_2NCl.2HCl$ ist. Die Verb. $4\,NH_2HgCl.NH_2(HgOHg)Cl$ erhielt MILLON, indem er eine sd. Lsg. von Sublimat in einen grofsen Überschufs von Ammoniak gofs, als gelbliches Pulver. Man erhält dabei einen weifsen Nd. von weifsem, unschmelzbarem Präcipitat, Hg_2NClNH_4Cl, der erst durch Auswaschen mit W. gelblich wird und sich zers. Vf. erkennt daher die zweite der MILLON'schen Verbb. nicht an. Die dritte Verb., welche Vf. untersuchte, ist die Verb. $NH_2HgCl.2NH_2(HgOHg)Cl_2$, welche MILLON erhielt, indem er seine erste Verb. $NH_2HgCl.HgCl_2$ vollständig mit W. auswusch, oder indem er zu einer sd. Lsg. von überschüssigem Sublimat Ammoniak nach und nach zusetzte. Nach den Verss. des Vf. erhält man nach beiden Verfahrungsweisen verschiedene Prodd., von denen keins der obigen Zus. entspricht. Wäscht man mit W. aus, bis das Waschwasser nicht mehr auf Silbernitrat reagiert, so erhält man ein hellgelbes Pulver, das mit kaustischem Kali direkt kein Ammoniak entwickelt, wohl aber nach Behandlung mit Bromammonium, das also den N nur als Mercuriammonium enthält. Seine Zus. ist $2\,Hg_2NCl.HgCl_2.H_2O$. Die Verb. verliert bei 105—110° die Hälfte des W. und wird zu $2Hg_2NCl.HgCl_2.{}^1/_2H_2O$. Nach dem zweiten Verfahren von MILLON erhält man eine Verb. $Hg_2NCl.HCl$. (Gz. **21.** II. 294—305. 1/9. Parma, pharm. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

A. Cavazzi und D. Tivoli, *Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf Wismuttribromid.* Durch Einw. dieses Gases auf in wasserfreiem Ä. gelöstes Wismutbromid erhält man eine schwarze, hygroskopische Substanz, welche Wismut, Brom und Phosphor in den durch die Formel PBi_3Br_7 ausgedrückten Verhältnissen enthält, und welcher Vff. die Formel $BrPH(BiBr_2)_3$ geben. (Gz. **21.** 306—8. 1/9.) SACHSSE.

Organische Chemie.

Kuntzmann, *Darstellung von Acetylenkupfer.* Vf. saugt die Verbrennungsprodd. von Leuchtgas mit Hülfe eines passend konstruierten Apparates durch Kupferdrehspäne, die von Ammoniak umgeben sind. Alsbald erscheint auf dem Kupfer ein roter Absatz von Acetylenkupfer, der in der blauen Fl. suspendiert ist. Das Verfahren soll zur Darstellung dieser Verb. sehr vorteilhaft sein. (BPar. [3]. **6.** 422. 5/10.) SACHSSE.

G. Voss: *Über einige ameisensaure Salze;* mitgeteilt von **W. Lossen.** Bei Darst. von ameisensauren Salzen wurden Resultate erhalten, welche frühere Angaben, besonders solche von HEUSSER, in bezug auf Isomorphie etc. berichtigen. Als isomorph wurden die Glieder der folgenden drei Gruppen nachgewiesen: I. *Rhombisch*: $(CHO_2)_2Ba$ u. $(CHO_2)_2Pb$. II. *Monoklin:* 1. *Ameisensaures Kadmium,* $(CHO_2)_2Cd + 2H_2O$. 2. *Ameisensaures Kupfer,* $(CHO_2)_2Cu + 2H_2O$, blaugrüne Krystalle, meist tafelförmig, ausgeschieden aus einer bei 50—60° langsam verdunstenden Lsg. 3. *Ameisensaures Mangan,* $(CHO_2)_2Mn + 2H_2O$; besonders gut auskrystallisierend aus Lsgg., welche neben Mangansalz ameisensaures Barium enthielten. 4. *Ameisensaures Zink,* $(CHO_2)_2Zn + 2H_2O$. III. *Triklin*: 1. *Ameisensaures Barium-Kobalt,* $2(CHO_2)_2Ba + (CHO_2)_2Co + 4H_2O$, aus Lsgg. beim Verdunsten bei Zimmertemperatur in kleinen Krystallen von würfelförmigem Habitus und intensiv rötlich violetter Farbe. Zusatz von Bariumsalz verdrängte Kobaltsalz, aber nicht umgekehrt. 2. *Ameisensaures Barium-Kupfer,* $2(CHO_2)_2Ba + (CHO_2)_2Cu + 4H_2O$, grüne, bei längerem Aufbewahren von innen heraus schwarz werdende Krystalle, die dieselbe Zus. besitzen. Beim Erwärmen, resp. beim Verdunsten der Lsg. bei 40—55° erhält man das rhombisch krystallisierende, wasserfreie Doppelsalz $2(CHO_2)_2Ba + (CHO_2)_2Cu$ in dunkel kornblumenblauen Prismen. 3. *Ameisensaures Barium-Nickel,* $2(CHO_2)_2Ba + (CHO_2)_2Ni + 4H_2O$, apfelgrüne Krystalle von würfelförmigem Habitus beim Verdunsten von

Lsgg., nicht meſsbar. Der Isomorphismus ergiebt sich aus dem Weiterwachsen von Kobalt-Barium- und Zink-Bariumsalzkrystallen in der Lsg. des Nickel-Bariumsalzes. 4. *Ameisensaures Barium-Zink*, $2(CHO_2)_2Ba + (CHO_2)_2Zn + 4H_2O$ (Friedländer). — IV. Bei den nicht isomorphen Salzen: 1. $2(CHO_2)_2Ba + (CHO_2)_2Cu$ (s. o.). 2. $2(CHO_2)_2Ba + (CHO_2)_2Cu + 4H_2O$, (s. o.) und 3. $2(CHO_2)_2Sr + (CHO_2)_2Cu + 8H_2O$, blau, triklin, auch aus heiſsen Lsgg.; — ist bemerkenswert, daſs das relative Verhältnis zwischen Kupfer- und Barium-, resp. Strontiumsalz das nämliche ist. — V. Einzelne Salze: 1. *Ameisensaures Magnesium*, $(CHO_2)_2Mg + 2H_2O$ (in Übereinstimmung mit Souchay und Kroll). 2. *Ameisensaures Kupfer*, $(CHO_2)_2Cu$ mit $4H_2O$ oder mit $2H_2O$ (s. o.) oder wasserfrei krystallisierend, je nach der Temperatur, bei welcher es sich ausscheidet. 3. *Ameisensaures Barium-Kadmium*, $(CHO_2)_2Ba + (CHO_2)_2Cd + 2H_2O$ (nach Brio monoklin).] — (A. **266**. 33—52. 23/9. [30/6.] Königsberg. Chem. Univ.-Lab.) Wachter.

William Johnstone, *Verhalten von Buttersäure gegen alkalische Permanganatlösung*. Der Vf. hält seine Angabe, daſs Buttersäure beim *Kochen* mit alk. Permanganatlsg. in Oxalsäure übergeht, auch gegenüber den Angriffen von Allen (**91**. II. 847) aufrecht u. stützt sich dabei auf eine aus dem Laboratorium von Benedikt hervorgegangene Arbeit von Mangold (**91**. II. 508), der das gleiche findet. (ChN. **64**. 201.) Bodländer.

Otto Hehner, *Verhalten der Buttersäure gegen alkalische Permanganatlösung*. C. Mangold (**91**. II. 508) hat nicht, wie Johnstone (vgl. das vorstehende Referat) annimmt, dessen Angabe bestätigt, daſs alk. Permanganatlsg. in der Wärme Buttersäure zu Oxalsäure oxydiert, sondern nur Johnstone's Behauptung rekapituliert. Mangold's eigene Untersuchungen sprechen *gegen* die Ansicht von Johnstone. (ChN. **64**. 212.) Bodländer.

Emil Koefoed, *Die Säuren der Butter*. Die untersuchte Butter stammte aus Jütland. Die Säuren derselben, welche nicht zu der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ gehören, bestehen aus Oleïnsäure, einer Säure von der Formel $C_{15}H_{28}O_4$ und vielleicht einer Säure von der Formel $C_{29}H_{54}O_6$. Die Buttersäuren aus der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ umfassen Glieder von C_4 bis C_{18}. Die filtrierte Butter gab 91,5 % freie Säuren, 100 Teile der Buttersäuren enthielten 66 Säuren der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ und 34 andere flüssige Fettsäuren, von denen mehr als $^1/_2$ aus Oleïnsäure besteht. Die Mengen der Säuren aus der Reihe $C_nH_{2n}O_2$ sind ungefähr die folgenden;

Stearinsäure	2	Laurinsäure	8	Capronsäure	2
Palmitinsäure	28	Caprinsäure	2	Buttersäure	1,5
Myristinsäure	22	Caprylsäure	0,5		

(Bull. de l'Acad. Royale Danoise 1891; Sep. v. Vf. 1—9.) Sachsse.

R. Lespieau, *Epidibromhydrin*. Vf. hat das dem Epidibromhydrin von Tollens u. Henry, $CH_2{=}CBr{-}CH_2Br$, isomere Epidibromhydrin, $CHBr{=}CH{-}CH_2Br$, nach dem Verfahren dargestellt, welches Friedel für den entsprechenden chlorierten Körper empfohlen hat. Man behandelt symmetrisches Dibromhydrin mit Phosphorsäureanhydrid und destilliert unter vermindertem Drucke. Das erhaltene Prod. trennt sich in zwei Schichten. Die Verb., welche am höchsten übergeht, ist das bei 219° sd. Tribromhydrin, die zweite Verb. sd. unter Zus. bei 155° und geht unter 105 mm Druck bei 91° über, sie ist farblos, färbt sich aber am Lichte gelbrot. Formel $C_3H_4Br_2$, die auch nach der Gefrierpunktsmethode bestätigt wurde, D_0.2,12. Die Verb. fixiert zwei Atome Br, indes weniger energisch als die isomere Verb. Das erhaltene Prod. wird in einer Kaltemischung aus Eis und Salz nicht fest, die isomere Verb. schm. gegen 0°. Na-Alkoholat reagiert sofort bei 0° auf Epidibromhydrin und liefert den Äther $CHBr{=}CH{-}CH_2OC_2H_5$, in W. unl. Öl, K. 145—146°,

D_0.1,47. Bei der Darst. bilden sich Spuren von Äthylpropargyläther, welche man mit alkoh. Silbernitrat nachweisen kann. (BPar. [3]. **6**. 420—21. 5/10.) SACHSSE.

J. Alfred Wanklyn, *Herr Allen und die Isoglyceridtheorie.* ALLEN behauptet (**91**. II. 847), daſs der Vf. keinen experimentellen Beweis für seine Angabe geliefert habe, daſs Butter bei der Verseifung nicht die nach der üblichen Glyceridtheorie erforderte Menge Glycerin liefere. Der Vf. hat aber (**91**. I. 697) den experimentellen Nachweis erbracht, daſs aus 50 g Butter bei der Verseifung mit Ätzkalk nur 3,1 g Glycerin entstehen, anstatt der nach der alten Theorie geforderten doppelten Menge. (ChN. **64**. 201.) BODLÄNDER.

Démètre Vladesco, *Einwirkung von Chlor auf einige Ketone der Fettreihe.* Vf. hat hierzu Methyläthyl-, Methylpropylketon, Propion und Butyron benutzt. Der vorliegende erste Abschnitt der Arbeit beschäftigt sich indes vorwiegend nur mit der Einwirkung des Chlors auf Methyläthylketon, das ebenso wie das Methylpropylketon aus Nebenprodd. der Rektifikation von Methylalkohol genommen wurde. Es wurde ein *monochloriertes Methyläthylketon*, C_4H_7ClO, erhalten, welches bei 115° sd. und ein *dichloriertes Methyläthylketon*, $C_4H_6Cl_2O$, das bei 165° sd. Die Theorie ergiebt für die erste Verb. folgende drei Formeln:

$$CH_2.Cl.CO.CH_2CH_3,\quad CH_3.CO.CHClCH_3,\quad CH_3.CO.CH_2CH_2Cl.$$

Da die Wahrscheinlichkeit am meisten für die mittelste dieser Formeln sprach, so stellte Vf. diese Verb. synthetisch dar, um sie mit seinem Prod. vergleichen zu können. Die synthetische Verb. sd. zwischen 114—117°, und dieser K. liegt dem des durch Einw. von Chlor erhaltenen Prod. so nahe, daſs daraus die Identität beider gefolgert werden kann. Läſst man Zinkmethyl auf C_4H_7ClO einwirken, so entsteht je nach dessen Zus. eine der folgenden Verbb.:

$$CH_3CH_2.CO.CH_2CH_3,\quad CH_3.CO.CH(CH_3)_2,\quad CH_3.CO.CH_2CH_2CH_3,$$

d. h. Propion, Methylisopropylketon oder Methylpropylketon. Das bei dem Vers. erhaltene Prod. verband sich mit Na-Disulfit und ging zwischen 85—100° über. Da das Propion sich mit alkal. Disulfiten nicht verbindet, und da das Methylisopropylketon bei 95° sd., so hat man Grund, die Bildung dieser Verb. anzunehmen.

Für das dichlorierte Methyläthylketon, $C_4H_6Cl_2O$, giebt es sechs Isomeriefälle, von denen indes zwei $CH_3.CO.CCl_2CH_3$ und $CH_2Cl.CO.CHClCH_3$ die wahrscheinlichsten sind. Um zu entscheiden, ob die beiden Cl-Atome an dasselbe C-Atom gebunden sind, benutzte Vf. das Hydroxylamin. Bei ihrer Unters. über die Konstitution des Nitrosodimethylketons haben MEYER und JANNY (B. **15**. 1164) ebenfalls Hydroxylamin auf das unsymmetrische Dichlordimethylketon einwirken lassen und dabei Acetoximsäure erhalten:

$$CH_3.CO.CHCl_2 + 2(H_2NOH) = H_2O + 2HCl + CH_3.C(NOH).CH(NOH).$$

Die beiden an dasselbe C-Atom gebundenen Cl-Atome nehmen also an der Rk. in derselben Weise Teil wie das O-Atom der Carbonylgruppe. Aus dem Resultate seines Vers. schlieſst Vf., daſs die Chlorierung in der CH_2-Gruppe eingetreten sein müsse, und daſs daher die Formel $CH_3.CO.CCl_2CH_3$ anzunehmen sei. (BPar. [3]. **6**. 395—415. 5/10.) SACHSSE.

Notizen.

Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Elberfeld. *Darstellung echter Azofarbstoffe für Färberei und Druck aus Amidocarbonsäuren.* Die in der Patentschrift

No. 51504 beschriebenen Azofarbstoffe aus Amidocarbonsäuren vermögen, infolge der Orthostellung der allen diesen Farbstoffen eigenen Hydroxyl- und Carboxylgruppen zu einander, mit Chrom einen festen Lack zu bilden, wodurch dieselben zu Färberei- und Druckzwecken gleich gut geeignet sind. Im Patent No. 55649 ist dann weiter ausgeführt, dafs vor allem die Carboxylgruppe der Träger dieser Eigenschaft zu sein scheint.

Dieselben Vorzüge besitzen auch die Farbstoffe, welche aus o-, m- und p-Amidobenzoësäure mit Salicylsäure und den Kresolcarbonsäuren erhalten werden; ferner die Kombinationen der Diazoverbindungen von o- und p-Amidosalicylsäure, o-Amido-m-kresolcarbonsäure, Amido-p-oxybenzoësäure, m-Amidobenzoësäure, Amidosulfobenzoësäure, Amidosulfosalicylsäure, Amidosulfokresolcarbonsäure, Amidophtalsäure, mit β-Hydronaphtochinon, (1.2-Dioxynaphtalin), 1.8-Dioxynaphtalin, α-Naphtolcarbonsäuren oder β-Naphtolcarbonsäuren, und die Kombinationen aus Diazophtalsäure mit m-Phenylendiamin, α-Naphtylamin, Phenol, Resorcin, α- und β-Naphtol, Salicylsäure und Kresolcarbonsäuren.

Die Farbstoffe besitzen im allgemeinen eine gelbe bis rötlich gelbe Nuance. (Pbl. **12**. 713. DRP. 58271. 10/11. 89.)

Badische Anilin- und Sodfabarik, Ludwigshafen a. Rh. *Darstellung von Farbstoffen aus der Indigoreihe.* Homologe der Substitutionsprodukte des Indigo entstehen, wenn man die homologen oder substituierten Phenylglycine der in der Patentschrift No. 54626 beschriebenen Umwandlung unterwirft. Dieselben entstehen im allgemeinen durch Erhitzen von 1 Mol. Monochloressigsäure mit 2 Mol. eines aromatischen, primären oder sekundären Amins. Als besonders geeignet haben sich die Glycine des o-Toluidins und des Monoäthylanilins erwiesen. Das erstere ist bereits von STAAS beschrieben, das letztere stellt ein dickes, gelbliches, in Wasser lösliches Öl dar. Die daraus dargestellten Indigofarbstoffe gleichen im allgemeinen dem gewöhnlichen Indigo; in Alkohol sind dieselben wenig löslich, leicht in heifsem Anilin. Beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure (oder den bekannten Ersatzmitteln derselben) entstehen wasserlösliche Produkte, welche direkt zum Färben verwendet werden können. (Pbl. **12**. 714. DRP. 58276. 15/18. 90. — Zus.-Pat. zu 54626. 6/5. 90. C-**91**. I. 560.)

R. Hirsch, Berlin. *Darstellung von alkyliertem Oxydiamidotriphenyl.* Durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf p-Oxydiphenyl entsteht ein Azokörper von folgender Konstitution (I). Derselbe wird durch Erwärmen mit Bromalkyl in alkoholischer Lösung alkyliert und darauf der Reduktion unterworfen; dabei entsteht zunächst eine Hydrazoverbindung, welche sich in der sauren Reduktionsflüssigkeit, nach Art des Hydrobenzols in Benzidin, in ein Derivat des Triphenyls (II) umlagert:

I

$$\begin{array}{l} C_6H_3\left\langle\begin{array}{l}(4)OH \\ (3)N = NC_6H_5;\end{array}\right. \\ | \\ C_6H_5 \end{array}$$

II

$$C_6H_3\left\langle\begin{array}{l}(4)OC_2H_5 \\ (3)NH - NHC_6H_5\end{array}\right. = \begin{array}{l} C_6H_2\left\langle\begin{array}{l}(4)NH_2 \\ (5)C_6H_5 \\ (2)OC_2H_5\end{array}\right. \\ | \\ C_6H_4 - (4)NH_2. \end{array}$$

Man fällt die Verbindung, das Phenyläthoxybenzidin, mit schwefelsaurem Natron als schwer lösliches Sulfat.

Auf dieselbe Art und Weise werden auch andere Alkyloxydiamidotriphenyle erhalten. Die Sulfate dieser Basen sind in Krystallform, Löslichkeit und sonstigem Verhalten einander sehr ähnlich. Sie sind in heifsem Wasser erheblich leichter löslich als schwefelsaures Benzidin und krystallisieren daraus in glänzenden Nadeln. Die salzsauren Salze sind in Wasser, namentlich in freier Salzsäure sehr schwer löslich. Die freien Basen werden aus den wässerigen Lösungen der Salze durch Ammoniak in weifsen, amorphen Flocken gefällt, die in Wasser unlöslich, in Alkohol, Äther, Essigsäure und Benzol leicht löslich sind, aber nicht krystallisiert erhalten wurden. Die aus den Basen durch Diazotieren und Kombination mit Naphtylaminsulfosäure erhaltenen Farbstoffe färben ungebeizte Baumwolle selbstichiger als die entsprechende Kombination mit Tetrazodiphenyl. (Pbl. **12**. 714. DRP. 58295. 29/8. 90.)

Schlufs der Redaktion: den 25. Nov. 1891.

Chemisches Central-Blatt.

1891 Band II. No. 25. 16. Dezember.

Organische Chemie.

C. A. Lobry de Bruyn, *Über freies Hydroxylamin.* (Vorläufige Mitteilung.) LOSSEN gelang es bekanntlich nicht, Hydroxylamin in freiem Zustande zu gewinnen. Man hielt dasselbe ganz allgemein für eine derart leicht zers. Verb., daſs man in den 25 Jahren seit seiner Entdeckung nicht versucht hat, diese Base zu isolieren. VICTOR MEYER wies jüngst (**91.** II. 618) darauf hin, daſs die Ansicht betreffend der Leichtzersetzlichkeit irrig sei, da man die konz. Chlorhydratlsg. derselben 6 Minuten mit konz. KOH-Lsg. sd. könne, ohne Hydroxylamin völlig zu zers. LOSSEN's Verss. zur Isolierung der Base wurden sämtlich in wss. Lsg. oder in verd. alkoh. Lsg. angestellt, also stets bei Ggw. von W. Vf. vers. die Isolierung bei Abschluſs von W. in methylalkoh. Lsg., da es sich gezeigt hatte, daſs das Chlorhydrat in Methylalkohol weit leichter l. ist als in absol. A. — 6 g Chlorhydrat wurden in 50 ccm absol. Methylalkohol gel. und mit 16 ccm Na-Methylat (1 ccm = 0,1265 Na) versetzt. NaCl schied sich unter Wärmeentw. aus. Nach dreitägigem Stehen der Mischung war nicht eine Spur freies NH_3 zu bemerken. Die Mischung wurde destilliert, und die einzelnen Fraktionen (10—35 ccm) mit $\frac{n}{10}$ HCl titriert. Es zeigte sich, daſs mit den Methylalkohol höchstens $^1/_8$ des Hydroxylamins überdestilliert war. Hydroxylamin ist daher kein Gas, sondern eine flüchtige Fl. Als eine gröſsere Menge des analog zers. Reaktionsgemisches auf dem Wasserbade fraktioniert wurde, war bis 74° fast aller Methylalkohol abdestilliert, und der krystall. Kolbenrückstand wurde feucht, beim K. des W. trat plötzlich eine heftige Explosion unter Bildung einer groſsen gelben Flamme ein. Auch in diesem Falle war nur der kleinere Teil der Base mit dem Methylalkohol überdestilliert. — Nun wurde der Vers. unter Anwendung von 100 g Chlorhydrat (das stets etwas im Überschuſs bleiben soll) bei einem Druck von 100—200 mm wiederholt. Der Methylalkohol wurde abdestilliert und der Rückstand mit absol. Ä. zur Ausfällung des NaCl und Extraktion des Methylalkohols behandelt. Die untere Schicht enthielt neben etwas Methylalkohol 53,3 % freies Hydroxylamin, die obere, äth. Lsg. etwas Methylalkohol und 5,5 % freie Base. Bei der Dest. unter 165 mm Druck bis 86° ging von der Hydroxylaminlsg. eine Base haltige Fl. über; im Rückstand verblieb eine ungefärbte Fl. der Zus.: 70 % freies Hydroxylamin, 8 % W. und 22 % Salze (9,9 % NaCl und 12,1 % $NH_2OH.HCl$). Freies Hydroxylamin l. Salze sehr leicht auf. Nach sechswöchigem Stehen roch diese 70 %ige Base stark nach NH_3 u. erwies sich als zers.; der Titer der 53,3 %ig. Lsg. war auf 48 % gesunken. Das bei Zers. der Base entstehende NH_3 geht mit den ersten Anteilen des Destillates weg. Die erste Fraktion des 48 %ig. Hydroxylamins bei 60 mm Druck lieferte 32 %ig. Base, die letzte 80 %ige. Diese 80 %ige Lsg. wurde durch Fraktionierung in 3 Teile geteilt: die 1. Fraktion enthielt 27,2 %, die 2. 60 % Hydroxylamin, und die 3. erstarrte zu Nadeln in der Kälte und ging unter 60 mm Druck bei 70° über. Die Titration der fest gewordenen Fraktion ergab: 96,6; 99,4 % NH_2OH. — Das feste Hydroxylamin ist äuſserst hygroskopisch u. zerflieſst sehr bald an der Luft. Wegen der Hygroskopizität der Base wurden bei der Elementaranalyse keine zutreffenden Werte erhalten: 37,0 % N und 10,6 % H statt 42,4 % N und 9,0 % H. Der F. des festen Hydroxylamins wurde

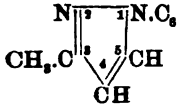
wenige Stunden nach der Darst. zu. 27,5° gefunden, liegt jedenfalls aber noch höher. Hydroxylamin l. mit grofser Leichtigkeit NaCl und wird durch gepulvertes KNO_3 verflüssigt, verhält sich also zu Salzen wie Eis.

Freies Hydroxylamin ist eine farblose Fl., welche schwerer als W. ist. Auf dem Pt-Blech erhitzt, zers. es sich mit grofser Heftigkeit u. giebt eine hellgelbe Flamme. Es ist fast unl. in Chlf., Ä., Essigäther u. CS_2. Die Lsg. in letzterem färbt sich erst gelb und setzt nach einigen Tagen einen weifsen Nd. ab; nach 10 Tagen hat sich S kryst. abgeschieden. An der Luft verflüssigt sich die feste Base sehr schnell unter Anziehung von W. Einige cg der fl. Base verdampfen in einigen Stunden. Korkstopfen greift die Base etwas an. NH_2OH verbindet sich unter Wärmeentw. scheinbar mit der Cellulose des Filtrierpapiers. Freies NH_2OH ist ziemlich beständig; die Zers. beim Aufbewahren ist jedenfalls auf die alk. Wirkung des Glases zurückzuführen. Auch die von Salzen freien wss. Lsgg. der Base sind beständig; denn eine 60 %ig. Lsg., $D^{20}{}_4$. 1,15°, hielt sich mehrere Wochen hindurch unzers. Die fl. Base ist eine etwas zähe Fl. An der Luft zers. sich die 60 %ig. Base ziemlich schnell; der Titer ging auf 33,6 % herab, ohne dafs W. verdunstet war. NH_2OH hält demnach W. zurück. Mit CH_3J u. CH_3OH geschüttelt, bildet die 60 %ig. Lsg. nach einigen Stdn. eine weifse Krystallmasse. Br u. J greifen dieselbe mit grofser Heftigkeit an: J l. sich unter Gas- und Wärmeentw. darin farblos auf; Br reagiert noch weit heftiger unter Entw. eines Gases u. HBr. Auch bei höherer Temperatur ist die verd. wss. Lsg. der reinen Base noch ziemlich beständig. (RPB. **10**. 101—12. [Juli.] Amsterdam. Lab. d. Holl. Marine.) HEFELMANN.

G. Pum, *Über den Benzoësäureester des Glykosamins.* Der Ester wurde durch Behandlung des Glykosaminchlorhydrats mit Benzoylchlorid nur in geringer Ausbeute erhalten. Weit besser war dieselbe, als die Benzoylierung in alk. Lsg. vorgenommen wurde. Das aus Eg. mehrfach umkrystallisierte Prod. erreichte schliefslich 203°, der in einem Falle bei weiterer Umkrystallisierung konstant blieb, in einem anderen aber auf 215° stieg; beide Präparate zeigten eine übereinstimmende Zus., die sehr angenähert für die Formel eines *Pentabenzoats*, $C_6H_8(C_7H_5O)_5NO_5$, stimmte. Dafs ein solches, und nicht ein Tetrabenzoat, wie KUENY annahm, vorliegt, wurde auch durch die direkte Benzoylbestimmung nachgewiesen. Zu deren Ausführung wurde der Ester mit konz. HCl, die mit Benzoësäure gesättigt war, 2 Stunden im geschlossenen Rohr auf 100° erwärmt und dadurch verseift, dann wurde die ausgeschiedene Benzoësäure abfiltriert, mit derselben HCl und darauf mit gesättigter wssr. Benzoësäurelsg. ausgewaschen, der Rückstand wurde in gemessenen Mengen Natronlauge gelöst, der Überschufs an dieser wurde mit Säure unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indikator zurückgemessen. Die durch Kontrollversuche mit Glycerintribenzoat und Dextrosepentabenzoat erprobte Methode ergab für das Glykosaminbenzoat die für einen Pentaester berechnete Menge Benzoësäure. (MCh. **12**. 435—40. [16/7.*]. Graz.)

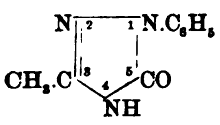
BODLÄNDER.

Americo Andreocci, *Einwirkung von Wärme auf die Chloroplatinate von 1-Phenyl-3-methylpyrozol und von Pyrrodiazolon und Pyrrodiazol.* Nach früheren Angaben (**91**. I. 1054) des Vf. verliert das *Chloroplatinat des 1-Phenyl-3-methylpyrazols*, $(C_3H_2N_2.C_6H_5.CH_3)_2H_2PtCl_6$ + aq., über 100° das Krystallisationswasser und 4 Mol. -HCl, von denen zwei aus der Chloroplatinsäure stammen, während der H der beiden anderen aus den Pyrazolkernen und das Cl derselben ebenfalls aus der Chloroplatinsäure abgegeben wird. Die einfachste Annahme dabei ist, dafs das Platin sich an Stelle der beiden H-Atome in den Pyrazolkernen setzt. Es bleibt dabei freilich fraglich und schwer zu entscheiden, welches C-Atom im Pyrazolkerne sich direkt mit dem Platin verbindet, da sowohl der C in Stellung 4 als in Stellung 5 (s. das



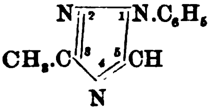
nebenstehende Schema) in Frage kommen kann. Auch die Chloroplatinate von Pyrrodiazolon und Pyrrodiazol verlieren bei Einw. von Wärme mit dem Krystallwasser auch Chlorwasserstoff.

Das *Chloroplatinat von 1-Phenyl-3-methylpyrrodiazolon*, $(C_2HON_3.C_6H_5.CH_3)_2H_2PtCl_6 + 4H_2O$, bildet große pomeranzengelbe Prismen, welche sich in Berührung mit W. in Chloroplatinsäure und Base dissociieren. Beim Erhitzen auf 160° entweicht das W. und 4HCl, und man erhält die Verb. $(C_2ON_3.C_6H_5.CH_3)_2PtCl_2$. Man kann annehmen, dafs hier die Cl-Pt-Cl Gruppe die beiden N-Atome in Stellung 4 verknüpft, da diese in 1-Phenyl-3-methylpyrrodiazolon die einzigen sind, welche H in einer als HCl abspaltbaren Form enthalten, wie das nebenstehende Schema zeigt.



Diese Vermutung wird auch noch dadurch gestützt, dafs das H-Atom in Stellung 4 durch Silber und andere Metalle substituiert werden kann. Das 1-Phenyl-2,3-methylpyrrodiazolon, $C_2ON_3.C_6H_5.(CH_3)_2H_2PtCl_6 + aq$, dürfte beim Erhitzen nur 2HCl verlieren, weil es überhaupt keinen in dieser Form abspaltbaren H mehr enthält, wie noch untersucht werden soll.

Die Pyrrodiazolchloroplatinate werden nicht wie die Pyrazol- und Pyrrodiazolonchlorplatinate durch W. in freie Base und Chloroplatinsäure dissociiert, sondern sie verwandeln sich wie Pyridinchloroplatinat in ein unl. gelbes Pulver, welches sich von dem normalen Chloroplatinat durch ein Minus von 2 Mol. HCl unterscheidet. Die beiden Chloroplatinate von Phenylmethylpyrrodiazol und Phenylpyrrodiazol verhalten sich aber andererseits insofern wie die Pyrazolderivate, als ihre Chlorplatinate beim Erhitzen auf 150—220° 4 Mol. HCl verlieren. Das *Chloroplatinat von 1-Phenyl-3-methylpyrrodiazol*, $(C_2HN_3.C_6H_5.CH_3)_2H_2PtCl_6 + aq.$, krystallisiert mit 2 oder 3 Mol-W., je nachdem es nur aus Chlorwasserstoffsäure oder aus dieser und Chloroplatinsäure krystallisiert worden ist. Beide Arten verlieren bei 100° ihr W. vollständig. Bei stärkerem Erhitzen auf 150—205° gehen 4 Mol. HCl weg, doch erfolgt dies in zwei deutlichen Phasen, so dafs 2 Mol. bei 150—180°, die beiden anderen bei 180—205° entweichen. Dabei findet Farbenänderung statt, die pomeranzenrote Farbe des Chloroplatinats geht in gelb und schliefslich bei 200° in schmutzigweifs über. Das zurückbleibende Salz hat die Zus. $(C_2N_3.C_6H_5.CH_3)_2PtCl_2$. Da in dem 1-Phenyl-3-methylpyrrodiazol nur das H-Atom in Stellung 5 als HCl eliminiert werden kann, so erfolgt die Bindung der beiden Kerne zu der neuen Verbindung $(C_2N_3.C_6H_5.CH_3)_2PtCl_2$ durch die Cl-Pt-Cl-Gruppe durch das C-Atom in Stellung 5.

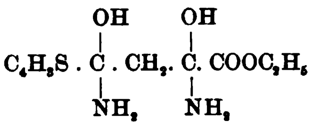


Das Chloroplatinat des 1-Phenyl-3-methylpyrrodiazols l. sich zum Teil in h. W., zum Teil wandelt es sich in die um 2HCl ärmere Verb. $(C_2HN_3.C_6H_5.CH_3)_2PtCl_4$ um. Durch längeres Kochen mit viel W. wird diese Umwandlung vollständig.

Das *Chloroplatinat von Phenylpyrrodiazol*, $(C_2H_2N_3.C_6H_5)_2H_2PtCl_6 + aq.$, krystallisiert ebenfalls mit 2 oder 3 Mol. W. und verliert diese bei 100°. Zwischen 150—180° entweichen 2 Mol. HCl, wobei sich die Substanz in ein gelbliches Pulver umwandelt, zwischen 180—190° bleibt das Gewicht konstant, und zwischen 200—215° gehen wieder 2 Mol. HCl weg, doch tritt dabei bereits eine tiefere Zers. ein. Die zwischen 150—180° entstehende Verb. ist $(C_2H_2N_3.C_6H_5)_2PtCl_4$, identisch mit der, welche man durch sd. W. erhalten kann. Die zweite Verbindung ist wahrscheinlich $(C_2HN_3.C_6H_5)_2PtCl_2$. die aus dem angedeuteten Grunde indes nicht analysiert werden konnte (RAL. **7.** 157—66. [6/9.].) Sachse.

S. Salvatori, *Derivate des Acetothienonoxalesters.* Diese von Angeli (**91.** I. 531) entdeckte Verb., $C_4H_3S.CO.CH_2.CO.COOC_2H_5$, wurde nach dessen Angaben dargestellt.

Wie im allgemeinen alle Körper, welche die Gruppe — $CO.CH_2.CO$ — enthalten, ist auch dieser Ester im stande, Metallsalze zu bilden. Seine alkoh. Lsg. giebt mit Cu-Acetat einen hellgrünen, krystallinischen Nd., der in W. unl., in A. wl. ist. Zus. $(C_{10}H_9SO_4)_2Cu$. Auch mit Ammoniak erhält man eine krystallinische Verb. $C_{10}H_{16}SN_2O_4$, die durch Addition zweier Moleküle Ammoniak an dem Acetothienonoxalester entstanden ist. Wahrscheinlich erfolgt die Addition an den Carbonylen, so dafs man eine Verb. von nebenstehender Struktur hat, aus welcher ihre Unbeständigkeit schon hervorgeht.

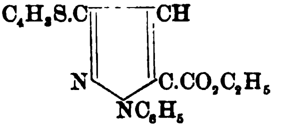


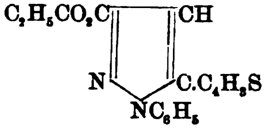
Die Verb. zers. sich schon beim Kochen ihrer Lsg. und langsam auch schon in festem Zustande. Durch Einwirkung salpetriger Säure auf Acetothienonoxalester oder die daraus dargestellte Säure (Thenoylbrenztraubensäure) erhält man Thiophensäure.

Mit 1 Mol. Phenylhydrazin reagiert der Acetothienonoxalester unter Abspaltung zweier Mol. W. nach der folgenden Gleichung:

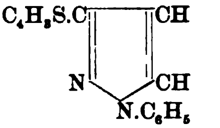
$$C_{10}H_{10}SO_4 + C_6H_5.N_2H_3 = 2H_2O + C_{16}H_{14}SN_2O_2.$$

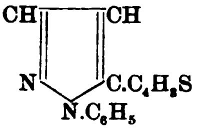
Augenscheinlich erfolgt die Bildung eines Pyrazolderivats, und zwar des *Thienylphenylpyrazolesters*. Wahrscheinlich bildet sich zuerst ein Monohydrazon, welches, wie immer bei den Diketonen, wegen seiner Unbeständigkeit nicht isoliert werden kann und durch Abgabe eines Mol. W. die Pyrazolverb. liefert. Der Pyrazolester, dem je nach dem Carbonyl, mit welchem sich der Phenylhydrazinrest vereinigt, eine der folgenden Formeln zukommt, bildet farblose, bei 81° schm. Prismen, die dem





monoklinen Systeme angehören und aufser in W. in fast allen Lösungsmitteln l. sind. Bei Verseifung erhält man leicht die entsprechende *Thienylphenylpyrazolsäure*, $C_{14}H_{10}SN_2O_2$, welche bei 195° schm. und etwas über ihren F. erhitzt, sich unter Gasentwickelung zers. Die Säure krystallisiert triklin (diese und alle krystallographischen Angaben dieser Arbeit sind von NEGRI). Bei der erwähnten Zers. durch Erhitzen über den F. entwickelt sich CO_2, und man erhält das entsprechende *Thienylphenylpyrazol*, dem eine oder die andere der folgenden Strukturformeln zukommt:





Das Thienylphenylpyrazol krystallisiert in weifsen Nadeln, welche bei 54° schm und über 300° unverändert destillieren. Mit konz. Schwefelsäure und Dichromat wie mit Schwefelsäure und Isatin erhält man keine Farbenreaktion, dagegen zeigt sich die KNORR'sche Rk. der Pyrazole. Fügt man zur alkohol. Lsg. ein Stückchen Natron und macht nach dem Erwärmen mit HCl sauer, so entsteht auf Zusatz von etwas Dichromat eine prachtvolle violettblaue Färbung. Das Thienylphenylpyrazol ist eine tertiäre Base und addiert als solche Jodalkyle. Vf. stellte das Jodäthylat, $C_{13}H_{10}SN_2.JC_2H_5$, dar, welches krystallisiert und bei 173—174° schm. Das Thienylphenylpyrazol bildet das Chloroplatinat $(C_{13}H_{11}SN_2)_2.PtCl_6$.

Der Acetothienonoxalester reagiert mit Hydroxylamin in derselben Weise wie mit Phenylhydrazin. Durch Abspaltung zweier Mol. W. bildet sich der Thienyloxal-

-ester, der als inneres Anhydrid eines Monoxims betrachtet werden kann. Derselbe verseift sich leicht und giebt die entsprechende Säure, $C_8H_5SNO_3$, die bei 177° schm.

Während bekanntlich die α- und γ-Diketone Oxime und Hydrazone geben, reagieren die β-Diketone mit Hydroxylamin unter Bildung von Isoxazolen und mit Phenylhydrazin unter Bildung von Pyrazolen, welche als Anhydride bez. eines Monoxims oder Monohydrazons angesehen werden können. Wie man die Monohydrazone nicht kennt, so kannte man bis jetzt nicht die Monoxime der β-Diketone und die β-Diketonsäuren. Es war daher von Interesse, diese Monoxime darzustellen, um festzustellen, ob ihre Unbeständigkeit der Grund für die ausschliefsliche Bildung der Isoxazole sei. Die Darstellung des Oxims des Thenoylbrenztraubensäureesters (Acetothienonoxalesters) sowie des Benzoylbrenztraubensäureesters gelang indes nicht. Vf. suchte daher das Oxim der Thenoylbrenztraubensäure selbst darzustellen. Es gelingt dies auch unter gewissen Vorsichtsmafsregeln, aber die Substanz ist sehr unbeständig und hat die Neigung, unter Verlust von 1 Mol. W. in Thienylisoxazolsäure überzugehen. Man erhält das Hydrat $C_8H_7NO_4 + H_2O$, dem eine der beiden folgenden Formeln zukommen mufs:

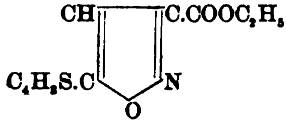
$$C_4H_3S.\underset{\underset{NOH}{\parallel}}{C}.CH_2.\overset{OH}{\underset{OH}{C}}.COOH \quad \text{oder} \quad C_4H_3S.\overset{OH}{\underset{OH}{C}}.CH_2.\underset{\underset{NOH}{\parallel}}{C}.COOH.$$

Es ist bemerkenswert, dafs die Thienylisoxazolsäure, welche man bei der Wasserabspaltung aus dem Oxim erhält, nach ihrem F. und ihren sonstigen Eigenschaften identisch ist mit der Säure, die man aus der Verseifung des Isoxazoles oder auch direkt aus der Thenoylbrenztraubensäure erhält. Es beweist dies, dafs es immer dasselbe Carbonyl ist, welches sich verbindet, in welcher Weise auch das Hydroxylamin einwirkt.

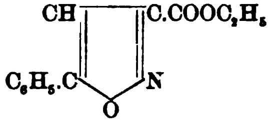
Es war wichtig, die Formel des obigen Oxims festzustellen, d. h. festzustellen, ob das Hydroxylamin auf das der C_4H_3S-Gruppe benachbarte Carbonyl oder auf das entferntere einwirke. In dieser Beziehung ist es von Wichtigkeit, dafs Vf. durch Destillation der Thienylisoxazolsäure und der Phenylisoxazolsäure das *Cyanacetothienon*, $C_4H_3S.CO.CH_2.CN$, und das *Cyanacetophenon*, $C_6H_5.CO.CH_2.CN$, darstellen konnte. Es beweist dies, dafs das entferntere Carbonyl mit Hydroxylamin reagiert, und dafs daher die Thenoyl-, bez. Benzoylbrenztraubensäureoxime folgende Formeln haben:

$$C_4H_3S.CO.CH_2.\underset{\underset{NOH}{\parallel}}{C}.COOH \quad \text{und} \quad C_6H_5.CO.CH_2.\underset{\underset{NOH}{\parallel}}{C}.COOH.$$

Die Isoxazolester haben die Konstitution:



und



(Gz. 21. II. 268—94. 1/9. Bologna, chem. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

Joseph Ferche. *Über einige physikalische Eigenschaften des Benzols.* In einem ersten Abschnitt werden Messungen über den Dampfdruck des flüssigen und festen Bzl. in der Nähe des F. mitgeteilt; der Schnittpunkt der beiden Dampfdruckkurven berechnet sich zu 5,31—5,58°, während der F. bei 5,42° ermittelt wurde. Beide Temperaturen liegen so nahe, als nur zu erwarten war, und es ergiebt sich somit im Sinne der Theorie der Dampfdruck von festem und flüssigem Bzl. beim F. gleich

LIBRARY OF THE

grofs. Um aus dem Winkel, unter welchem sich die beiden Dampfdruckkurven schneiden, die Schmelzwärme nach der bekannten Formel:

$$\frac{dP}{dt} - \frac{dp}{dt} = \frac{Eq}{Ts}$$

(*p* Dampfdruck über fl., *P* Dampfdruck über fester Substanz, *E* Wärmeäquivalent, *T* Schmelztemperatur in absoluter Zählung, *s* spezifisches Dampfvolum) berechnen zu können, mufste die Schmelzwärme *q* des Bzls. bestimmt werden, die sich zu 30,18 ergab. Auch die Prüfung obiger Formel lieferte ein ziemlich befriedigendes Resultat.

In einem zweiten Abschnitt wurde die Änderung des Schmelzpunktes durch Druck untersucht, und zwar fand Vf., dafs einer Zunahme des äufseren Druckes um eine Atmosphäre ein Steigen des F. um 0,02965° entspricht; berechnet man aus der Formel von WILLIAM THOMSON:

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(\sigma - \tau)}{Eq}$$

die gleiche Gröfse, so ergiebt sich:

$$\frac{dT}{dp} = 0{,}029596$$

in sehr guter Übereinstimmung mit obigem Werte; σ u. τ, das spezifische Volum des flüssigen und festen Bzls. beim F., ermittelte Vf. zu 0,8875 u. 1,0049. (W. **44**. 264—87. Halle.) NERNST.

Hausser, *Nitrosulfobenzoësäure.* Vf. hat im vorigen Jahre (**90**. II. 52) die Beobachtung mitgeteilt, dafs die Benzol- u. Toluolnitrosulfosäure die Schwefelsäure verdrängen können. In der Absicht, daran thermische Verss. zu knüpfen, und in der Erwartung, dafs gewisse sulfonierte Nitrobenzoësäuren diese Eigenschaft in noch höherem Mafse zeigen würden, hat er zunächst die Säure $C_6H_3(COOH)SO_3H.NO_2$ (1, 2, 4), dargestellt. HART hat Salze dieser Säure durch Oxydation die Ca-Nitrotoluolsulfonats mit Permanganat erhalten, wegen der schlechten Ausbeute aber aus ihren Salzen die Säure selbt nicht in Freiheit gesetzt, Vf. empfiehlt, ein Gemenge von 50 g $C_6H_3(CH_3)SO_3K.NO_2$ (1,2,3) mit 86 g Kaliumpermanganat u. 4500 ccm W. auf dem Wafserbade 8—10 Stunden lang zu erhitzen. Die CO_2-Entw. ist unter diesen Umständen sehr schwach und beträgt nur 725 ccm. Nachdem die Fl. farblos geworden ist, läfst man abkühlen, filtriert und dampft auf ca. 500 ccm ein, wobei eine Abscheidung von seidenglänzenden Nadeln erfolgt, die zum gröfsten Teile aus nicht oxydiertem Kalisalze bestehen. Man filtriert und dampft weiter auf ca. 250 ccm. ein, wobei sich eine neue ähnliche Krystallisation einstellt. In einem gewissen Augenblicke werden aber die seidenglänzenden Nadeln trübe, weil sie sich mit einer Schicht des oxydierten Salzes bedecken. Man unterbricht die neue Krystallisation, indem man rasch mittels der Pumpe filtriert. Die Fl. setzt alsdann das Salz $C_6H_3.COOK.SO_3K.NO_2$ ab, noch vermischt, wenigstens in der ersten Krystallisation, mit dem Salz $C_6H_3.CH_3.SO_3K.NO_2$. Beide Salze kann man fast quantitativ mit A. von 55° trennen, mit welchem man das Salzgemisch (auf 8,2 g desselben 60 ccm) am Rückflufskühler kocht. Dann läfst man auf 40° abkühlen und filtriert rasch. Der nicht gelöste Körper ist das gesuchte Dikaliumsalz. Behandelt man dasselbe auf dem Wasserbade mit so viel Schwefelsäure, als nötig ist, um beide Atome K zu entfernen, so erhält man das Monokaliumsalz, $C_6H_3.COOH.SO_3K.NO_2 + H_2O$, das sich schon durch seine Krystallform von dem Dikaliumsalz unterscheidet. Um das Bleisalz, $C_6H_3.NO_2.<{}^{COO}_{SO_3}>Pb + 2{,}5\,H_2O$, zu erhalten, mischt man äquivalente Mengen des Dikaliumsalzes und neutralen Bleiacetats in der Wärme mit dem 15-fachen Gewicht W., filtriert rasch u. läfst krystallisieren. Zur Darst. der freien Säure wird das Bleisalz mit der theoretischen Menge

Schwefelsäure zers. Dieselbe erscheint u. d. Mikr. in Form langer, prismatischer Nadeln, welche bei 71—72° schm. und sehr hygroskopisch sind. Über Schwefelsäure im Vakuum entweicht W., und die Säure enthält dann noch 2 Mol. Krystallwasser. In dieser Form schm. die Säure bei 120—125° (wieviel Krystallwasser der bei 71—72° schm. Säure entspricht, ist nicht gesagt), erstarrt dann wieder, weil das letzte W. entweicht, und zeigt endlich den F. 146°, welcher der wasserfreien Säure angehört. (BPar. [3]. **6.** 391—95. 5/10.) SACHSSE.

Ad. Claus und Aug. Reh, *Bromierung der Brombenzoësäuren.* 1. Nach den Angaben von REINECKE entsteht beim Bromieren von Benzoësäure nach der Methode von HÜBNER und ANGERSTEIN (A. **158.** 10) (3—4)-Dibrombenzoësäure, was unter der Voraussetzung, daſs dieses Prod. aus primär gebildeter m-Brombenzoësäure gebildet wird, zweifellos den Orientierungsregeln widerspricht. Die mit groſsen Mengen von Vff. ausgeführten Bromierungsverss. ergaben in der That die Bildung von (3—4)-Dibrombenzoësäure, aber in so geringer Menge, daſs ihr Auftreten gegen die Richtigkeit unserer Orientierungsregeln nichts beweist. Infolge der sich in der m-Brombenzoësäure durch die beiden vorhandenen Substituenten widersprechenden Orientierung geht die Einw. des Broms erst bei 210—230° vor sich und findet dann mit unter dem Einfluſs des durch die abgespaltene Kohlensäure vorhandenen gröſseren Druckes die regellose Substitution von Brom an allen möglichen Stellen der Benzoësäure statt. Eine zweite Erklärung könnte darin bestehen, daſs bei dem Bromieren der Benzoësäure im Rohr zuerst neben der m-, auch etwas p-Brombenzoësäure und aus der letzteren dann die m-p-Dibrombenzoësäure gebildet würde. Mit dieser Aufassung würde das Auftreten von p-Brombenzoësäure (F. 251°) bei Einw. von nascierendem Brom ($KBrO_3$ + HBr) auf Benzoësäure stimmen. — 2. Die Bromierung der o-Brombenzoësäure führt unter Anwendung von Brom u. viel W. u. Erhitzen auf 150—160° (Rohr; 8—10 Stunden) zu o-a.m-Dibrombenzoësäure (F. 153°, perlmutterglänzende Nadeln aus A.). — 3. p-Brombenzoësäure bedarf zur Bromierung unter gleichen Umständen einer höheren Temperatur (200°; 10 Stunden) und entstehen hierbei a. bei Anwendung von 2 Mol. Brom auf 1 Mol. Säure unter Entstehung von etwas Bromanil p-di-m-Tribrombenzoësäure (F. 235°); b. bei Anwendung von 1 Mol. Brom auf 1 Mol. Säure neben sehr viel unveränderter Säure dieselbe (3—4—5) Tribromsäure (F. 235°). Hieraus ergiebt sich, um wieviel leichter die Substitution eines zu dem schon vorhandenen Bromatom p-ständigen Wasserstoffatomes erfolgt, als bei Unzugänglichkeit dieser p-Stellung, die eines o-ständigen Wasserstoffatomes. Ist ferner einmal die Bromierung der p-Brombenzoësäure durch Erreichung der nötigen Temperatur eingeleitet, so erstreckt sie sich mit Vorliebe auf die beiden gleichständigen Wasserstoffatome (3) und (5). In den für die drei isomeren Brombenzoësäuren zu ihrer Umsetzung mit Brom unter sonst nahezu gleichen Umständen erforderlichen *verschiedenen Temperaturen* ist die verschiedene Substituierbarkeit direkt ausgedrückt. — Die Bromierung erstreckt sich bei der Benzoësäure nicht nur auf die m-, sondern auch auf die o- u. p-Stellung. (A. **266.** 203—9. 23/9. [23/4.]. Freiburg i/B. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Ad. Claus und J. Joachim: *9. Nitrierung der Nitro-p-toluylsäuren.* Über die Nitrierung der o-Nitro-p-toluylsäure erschienen Arbeiten von NIEMENTOWSKI und ROZANSKI (**88.** 1062) und von NOYES, weshalb Vff. nur folgende vervollständigende Angaben machen. Die o-Nitro-p-toluylsäure (F. 164°, farblose Säulen) lieferte folgende Derivate: 1. Kaliumsalz, $CH_3.C_6H_3.NO_2.CO_2K + 6H_2O$, groſse Tafeln, ll. in W. 2. Natriumsalz mit $6H_2O$, Tafeln, ll. in W. 3. Ammoniumsalz, farblose, perlmutterglänzende Blättchen aus W. 4. Säurechlorid, $(CH_3)^4.C_6H_3(NO_2)^2(COCl)^1$, (F. 157°, farblose Nadeln aus Ä. oder Chlf.). 5. Säureamid, $CH_3.C_6H_3(NO_2)(CONH_2)$, (F. 153°, farblose Nadeln aus W. oder A.). — Rauchende Salpetersäure (D. 1,52) ist auf die

o-Nitrosäure in der Kälte ohne Einw., in der Wärme (100°) erfolgt dagegen bei Anwendung eines Gemisches von Salpetersäure u. Schwefelsäure (1 : 1) leicht Rk. unter Bildung von o-a.m-Dinitro-p-toluylsäure, $C_6H_2(CO_2H)^1(NO_2)_2^{2.5}(CH_3)^4$, (F. 194°, glänzende, farblose Säulchen, wl. in k. W., zl. in h. W., ll. in A.) in vorwiegender Menge und von o-m-Dinitro-p-toluylsäure, $(CH_3)^4.C_6H_2.(NO_2)_2^{2.3}(CO_2H)^1$, (F. 248°, farblose Säulchen, swl. in k. W., leichter l. in h. W., ll. in A.). Die dritte noch mögliche Dinitro-p-toluylsäure wurde nicht beobachtet. Es tritt daher bei dieser Nitrierung der neu eingeführte Substituent *nur* in die beiden Stellen (3 u. 5 für Carboxyl = 1), welche zugleich von dem Carboxyl und dem Methyl orientiert sind, während die vorhandene Nitrogruppe die Substituierung der von ihr orientierten Stelle 6 nicht zu bewirken vermag. — Interessant ist ein Vergleich des Nitrierungsvorganges bei der entsprechenden m-Chlor-p-toluylsäure, bei welchem alle drei Nitroderivate resultieren und sogar *dasjenige* in vorwiegender Menge, dessen Analogon bei der Nitrierung der Nitrotoluylsäure *gar nicht* auftritt; das in seiner Orientierung alleinstehende Chlor dominiert nämlich über die beiden anderen Substituenten trotz ihrer Vereinigung. — Die beiden Dinitro-p-toluylsäuren werden am besten durch Herstellung einer verdünnten wss. Lsg. (etwa 1 : 200) in der Wärme getrennt. Es scheidet sich zuerst die Säure vom F. 248° und beim weiteren Konzentrieren jene vom F. 194° aus. — Derivate der o-m-Dinitro-p-toluylsäure (F. 248°): 1. Bariumsalz mit $3H_2O$, weiße Nadeln u. Säulchen, l. in W. 2. Calciumsalz mit $1^1/_2 H_2O$, farblose Nadeln, z. wl. in W. 3. *o-m-Diamido-p-toluylsäure*, $(CH_3)^4C_6H_2(NH_2)_2^{2.3}(CO_2H)^1$, (F. 192°, rötlich-gelbe Klümpchen von Nädelchen, wl. in k. W., ll. in h. W., A.), erhalten mittels Sn u. HCl, giebt mit Rhodizonsäure ein braunes, in Alkalien violett l. Azin, ferner ein in rötlich-gelben Blättchen krystallisierendes Bariumsalz. — Derivate der o-a.m-Dinitro-p-toluylsäure (F. 194°): 1. Bariumsalz, $[CH_3.C_6H_2.NO_2.NO_2CO_2]_2Ba + 2H_2O$, farblose Blättchen, z. ll. in W. 2. Calciumsalz mit $2H_2O$, farblose Nadeln; l. in W. 3. *o-a.m-Diamido-p-toluylsäure*, $(CH_3)^4C_6H_2.(NH_2)_2^{2.5}(CO_2H)^1$, (F. 240° unter Zers., glänzende, durch Oxydation (?) stahlblau oder purpurviolett gefärbte Nadeln, wl. in k. W., l. in h. W., sll. in A.), erhalten mittels Sn und HCl, indifferent gegen Rhodizonsäure. — Die Nitrierung der m-Nitro-p-toluylsäure mit Salpeter-Schwefelsäure-Gemisch führt entsprechend der Orientierung aller 3 vorhandenen Substituenten auf ein und dieselbe Stelle nur zur m-a.m-Dinitro-p-toluylsäure, $(CH_3)^4C_6H_2(NO_2)_2^{3.5}(CO_2H)^1$, (F. 159°, farblose Nadeln, dann Blättchen, wl. in k. W., l. in h. W., ll. in A.), welche schon von BRÜCKNER (B. **8**. 1678) beschrieben wurde. Ihr Barium- u. Calciumsalz sind farblos u. wasserhaltig. Zinn und Salzsäure reduziert dieselbe zu *m-a.m-Diamido-p-toluylsäure*, $(CH_3)^4C_6H_2.(NH_2)^{3.5}(CO_2H)^1$, (F. 212°, seideglänzende, hellgraue Nadeln aus W., wl. in k. W., l. in h. W., ll. in A.), deren HCl-Salz zum Beweise der m-Beziehung der beiden Amidogruppen (resp. Nitrogruppen) in wss. Lsg. mit salpetrigsauren Salzen eine intensive Gelbfärbung giebt. Das Bariumsalz dieser Diamidosäure krystallisiert in hellgrauen Blättchen. (A. **266**. 209—222. 23/9. [23/4.] Freiburg i/B. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Ad. Claus u. **Curt Beysen**: *10. Zur Kenntnis der Dinitro-p-toluylsäuren und ihrer Derivate.* Zur Darst. der o-a.o-Dinitro-p-toluylsäure, $(CH_3)^4.C_6H_2.(NO_2)_2^{2.6}.(CO_2H)^1$, (F. 226° hellgelbe, einzeln farbl. Blättchen oder Prismen, wl. in k. W., sll. in h. W., A., Ä., Bzl. etc; sublimiert in Nadeln, schmeckt bitter), wurde (2-6)-Dinitro-p-toluidin (F. 168°) (1 Tl.) in reinem Schwefelsäurehydrat (2 Tle.) gelöst, zu der gekühlten Lsg. kaltes W. bis zur schwachen bleibenden Trübung getropft, hierauf Natriumnitritpulver vorsichtig zugegeben und die Diazoverb. in der Kälte mit Cyankupferlsg. zusammengebracht. Das so erhaltene o-a.o-Dinitro-p-tolunitril, $(CH_3)^4.C_6H_2(NO_2)_2^{2.6}.CN$ (F. 103°, goldgelbe Nadeln aus A., wl. in h. W., ll. in A., Ä., Chlf. etc.), giebt beim Verseifen mit Schwefelsäure (2 Tle. Hydrat : 1 Tl. W.) zunächst das Amid $CH_3.C_6H_2(NO_2)_2CONH_2$ (F. 255°, hellgelbe Nadeln, l. in Ä., Chlf.), welches dann beim Erhitzen

(220—230°, Rohr, 8 Std.) mit Salzsäure (3 Tle. rauch. HCl : 1 Tl. H_2O) die (2-6)-Dinitro-p-toluylsäure (s. o.) liefert. Derivate der letzteren: 1. Bariumsalz mit 1 H_2O, glasglzd., gelbe Säulen, sll. in h. W.; 2. Säureamid (F. 255° s. o.). — Die gegenseitige Orthobeziehung der Amidogruppe und aller an ihre Stelle eingeführten Substitutionen in der (2-3)-Diamido-p-toluylsäure bewiesen Vff. durch Überführung derselben in die *Azimido-p-toluylsäure*, $(CH_3)^4.C_6H_2(N_2H)^{2.3}.CO_2H$ (F. 295° unter Zers., weifse, seideglzd. Nadeln, wl. in k. W., ll. in Ä., Chlf.), mittels Salzsäure und Natriumnitrit. Derivate der Azimidosäure: 1. Bariumsalz mit 3 H_2O, farbl., seideglzd. Nädelchen, sll. in h. W., z. ll. in k. W.; 2. Calciumsalz mit 2 H_2O, farbl., glasglzd. Nadeln, sll. in h. W., z. l. in k. W. — Die (2-3)-Dinitro-p-toluylsäure partiell zu reduzieren, gelang nicht. — Zur weiteren Feststellung der Konstitution der (2-5)-Dinitro-p-toluylsäure wurde diese in die Diamidosäure übergeführt und aus letzterer durch Diazotieren in bromwasserstoffsaurer Lsg. bei Ggw. von Kupferbromür (SANDMEYER'sche Rk.) die o-a.m-Dibrom-p-toluylsäure, $(CH_3)^4 \cdot C_6H_2Br_2^{2.5}(CO_2H)^1$, (F. 199°, farbl. Nadeln aus A.) gewonnen. Die (2-5)-Dinitro-p-toluylsäure wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die erwärmte wss. ammoniakal. Lsg. unter Übergang der Farbe der Lsg. von gelb in blutrot partiell zu der (2-1)-Nitro-(5)-amido-p-toluylsäure, $(CH_3)^4C_6H_2(NO_2)^2(NH_2)^5(CO_2H)^1$, (F. 220° unter Zers., bernsteingelbrote, glasglzd. Säulen und Nadeln, wl. in k. W., ll. in h. W., A., Ä.) reduziert. Das Bariumsalz (kein Krystallwasser) krystallisiert in glasglzd., gelbbraunen Blättchen und Prismen. Die aus der Nitroamidosäure erhaltene Diazoverb. giebt zum Nachweis der Stellung der Amidogruppe a. mit Kupferbromür: o-Nitro-a.m-brom-p-toluylsäure $(CH_3)^4.C_6H_2.Br^5.(NO_2)^2.(CO_2H)^1$ (F. 181°, farbl. Nadeln, ll. in h. W., A., Ä., Chlf.); b. mit Kupferchlorür: o-Nitro-a.m-chlor-p-toluylsäure, $(CH_3)^4.C_6H_2.Cl^5(NO_2)^2(CO_2H)^1$, (F. 184°. farbl. Nadeln). Eine partielle Reduktion der (2-5)-Dinitro-p-toluylsäure mittels Zinnchlorür zu erreichen, gelang nicht, da hierbei stets die Diamidoverb. resultierte. — Die partielle Reduktion ist dagegen bei der (3-5)-Dinitro-p-toluylsäure sowohl mit Schwefelammonium als auch mit Zinnchlorür durchführbar, und erhält man hierbei die (3)-Nitro-(5)-amido-p-toluylsäure, $(CH_3)^4C_6H_2.(NO_2)^3(NH_2)^5(CO_2H)^1$, (F. 214°, zitronengelbe Nadeln aus W. ll. in h. W., A., Ä.; wl. in k. W.), von welcher Vff. folgende Derivate beschreiben, 1. Bariumsalz mit 4 H_2O, goldgelbe, glzd. Blättchen aus h. W.; 2. Calciumsalz, ohne Krystallw., tiefgelbe Säulen, wl. in k. W.; 3. Natriumsalz mit $^3/_4$ H_2O, seideglzd., gelbe Nadeln, ll. in W.; 4. Magnesiumsalz mit 5 H_2O, gelbe Nadeln in Warzen, l. in W.; 5. m-Nitro-a.m-brom-p-toluylsäure, $(CH_3)^4C_6H_2.(NO_2)^3Br^5(CO_2H)^1$, (F. 181°, farbl. Nädelchen aus wss. A.), mittels Diazoverb. und Kupferbromür; 6. m-Nitro-a.m-chlor-p-toluylsäure, $(CH_3)^4C_6H_2(NO_2)^3Cl^5(CO_2H)^1$ (F. 158°, farbl. Nadeln, ll. in A., Ä., Chlf.), mittels Diazoverb. und Kupferchlorür; 7. m-a.m-Dichlor-p-toluylsäure, $(CH_3)^4C_6H_2Cl_2^{3.5}(CO_2H)^1$, (F. 186—188°, farbl. Blättchen aus verd. A., Nadeln beim Sublimieren), aus der entsprechenden Diamidosäure mittels Diazotieren und Behandeln mit Kupferchlorür. Bariumsalz derselben $(CH_3.C_6H_2Cl_2CO_2)_2Ba + 4\,H_2O$, farbl. Nädelchen aus h. W. — (A. **266**. 223—39. 23/9. [23/4.] Freiburg i. B. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Max Dittrich u. **Victor Meyer**, *Nachtrag zu der Abhandlung*: *„Über die Abkömmlinge des Dinitrophenylessigesters.* (**91**. II. 622). Vff. bestätigen die Priorität von AD. CLAUS bezüglich der Auffindung folgender in obiger Abhandlung u. a. beschriebener Substanzen und zeigen durch Nebeneinanderstellung der gefundenen KK und FF. die gute Übereinstimmung:

	CLAUS (**90**. I. 1056);	DITTRICH u. MEYER
Acetomesitylen	K. 235°	K. 235—236°
Acetopseudocumol	K. 246—247°; F. 10°	K. 249—252°
Mesitylglyoxylsäure	F. 118°	F. 112—115°
Mesitylessigsäure	F. 164°	F. 166—167°
Pseudocumylglyoxylsäure	F. 75°	F. 75°.

Besonders ist für die Darst. der Mesitylenverb. die GLÜCKMANN'sche Vorschrift zu empfehlen, welche z. B. leicht zur Mesitylglyoxylsäure führt, während die Gewinnung der letzteren durch Oxydation des Acetomesitylens nach CLAUS schwierig ist. (A. **266**. 29—30. 23/9. [30/6.].) WACHTER.

C. Rahnenführer, *Über die Zusammensetzung und Krystallform des isophtalsauren Bariums;* mitgeteilt von W. LOSSEN. Beim freiwilligen Verdunsten der Lsgg. bei gew. Temp. scheidet sich *isophtalsaures Barium,* $C_8H_4O_4Ba + 6H_2O$, in triklinen über Schwefelsäure bald, an der Luft äufserst langsam verwitternden Krystallen aus. Die zur Lösung der Frage, ob das Salz auch mit 3 (FITTIG u. VELGUTH) oder auch mit $3^1/_2$ Mol. Krystallwasser (KELBE) krystallisiert, angestellten Untersuchungen führten wohl zu einem in Nadeln krystallisierenden Präparat von 4 Mol. H_2O, jedoch ist infolge der schnellen Verwitterung des Salzes nicht ausgeschlossen, dafs schon beim Abpressen ein Wasserverlust eingetreten war. (A. **266**. 30—33. 23/9. [30/6.] Königsberg. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

Guido Goldschmiedt, *Zur Kenntnis der Opiansäure.* Die Opiansäure verhält sich, wie der Vf. und EGGER (**91**. II. 299) aus der Einw. von Cyankalium auf deren Ester schlossen, teils als Aldehydsäure, $(CH_3O)_2C_6H_2\!<\!{}^{CO_2H}_{CHO}$, teils als isomeres Anhydrid, $(CH_3O)_2C_6H_2\!<\!{}^{CH(OH)}_{CO}\!>\!O$. Ein ähnliches Resultat ergaben die Untersuchungen der Kondensationsprodd. der Opiansäure mit Aceton und Acetophenon, die durch Einw. stark verd. Alkalien auf das Gemisch der reagierenden Substanzen erhalten wurden. Aus Opiansäure und Aceton entstehen 2 krystallisierte, reine Substanzen, von denen die in gröfserer Menge gebildete in A. leichter l. ist, F. 117° und die Zus. $C_{13}H_{14}O_5$ besitzt, während der andere Körper bei 151° schm. und die Zus. $C_{23}H_{22}O_9$ hat. Beide Körper lösen sich in Lsgg. von Alkalicarbonaten und auch in konz. Kalilauge nicht in der Kälte, sondern nur beim Kochen mit intensiv gelber Farbe; Brom in äth. Lsg. wirkt auf sie nicht ein. Aus Opiansäure und Acetophenon entsteht ein in glänzenden Blättchen krystallisierender Körper $C_{18}H_{16}O_5$, F. 127—128°, der gleichfalls in der Kälte in Alkali- oder Alkalicarbonatlsg. nicht l. ist, sondern nur in der Wärme, wobei der Geruch nach Acetophenon auftritt.

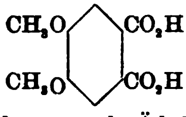
Die Kondensationen erfolgen also nach den Gleichungen:

$$2C_{10}H_{10}O_5 + C_3H_6O = C_{23}H_{22}O_9 + 2H_2O$$
$$C_{10}H_{10}O_5 + C_3H_6O = C_{13}H_{14}O_5 + H_2O$$
$$C_{10}H_{10}O_5 + C_8H_8O = C_{18}H_{16}O_5 + H_2O.$$

Wenn die Opiansäure dabei als Aldehyd, so wie Benzaldehyd reagierte, so müfste z. B. der Körper $C_{13}H_{14}O_5$ die Struktur $(CH_3O)_2.C_6H_2\!<\!{}^{CH:CH.CO.CH_3}_{CO_2H}$ besitzen, also eine Säure sein und sich in Alkalien in der Kälte lösen und aufserdem, weil er ein doppelt gebundenes Kohlenstoffatom enthält, Brom addieren. Beides ist nicht der Fall und deshalb die Annahme gerechtfertigt, dafs die Kondensation in anderer Weise erfolgt und der Körper $C_{13}H_{14}O_5$ die Struktur $(CH_3O)_2C_6H_2\!<\!{}^{CH.CH_2.CO.CH_3}_{C=O}\!>\!O$ besitzt. (MCh. **12**. 474—78. Wien. [16/7*.] Hochschule für Bodenkultur.) BODLÄNDER.

Otto Rossin, *Über Derivate der Metahemipinsäure.* Die durch Oxydation von Papaverin mittels Permanganat von GOLDSCHMIEDT dargestellte *Metahemipinsäure* ist mit dem Oxydationsprod. des Narcotins, der Hemipinsäure isomer, und hat die

I



Konstitution I. Die wssr. Lsg. der Säure giebt mit Silbernitrat einen feinkrystallinischen Nd., welcher aus dem *sauren Silbersalz*, $C_{10}H_9O_6Ag$, besteht. Durch Kochen von Metahemipinsäureanhydrid mit abs. A. wurde der *saure Äthylester*, $C_{12}H_{14}O_6$ F. 127°, durch Einleiten von HCl in die alkoh. Lsg. der Säure der *neutrale Äthylester* in Form eines zähflüssigen Sirups erhalten, der in einer Kältemischung zu einer amorphen M. erstarrt und die Zus. $C_{14}H_{18}O_6$ besitzt. Durch Einw. von konz. HNO_3 entsteht ein bei 131—132° schm., aus verd. A. in zitronengelben, dünnen, weichen Nadeln krystallisierender Körper der Zus. $C_8H_8O_6N_2$, welches sich in Alk. in der Kälte nicht l. und ein *Dinitroveratrol* ist. Durch HJ werden beide Methoxylgruppen der Metahemipinsäure abgespalten, und es entsteht eine Dioxyphtalsäure, ($CO_2H:CO_2H:OH:OH$ = 1:2:4:5), die *Normetahemipinsäure*, $C_8H_6O_6.H_2O$. Dafs nicht wie bei der Hemipinsäure nur eine Methoxylgruppe und eine Carboxylgruppe abgespalten wird, dafs also keine Protocatechusäure entsteht, ist im Einklang mit der der Metahemipinsäure zugeschriebenen Konstitution, da beide Carboxyle zu den Methoxylen in der m-, resp. p-Stellung sich befinden. Die *Normetahemipinsäure* krystallisiert aus W. in glänzenden, spröden Prismen, die nach von Lang rhombisch sind (a : b : c = 1 : 0,8837 : 0,5879). Sie ist auch ll. in A., wl. in Ä., ll. in Aceton. Bei 100° verliert sie das Krystallw. noch nicht, bei 110—150° neben diesem auch Konstitutionswasser und geht dabei in das Anhydrid über. F. des Anhydrids ist 247,5°, dasselbe sublimiert von 165° an unzersetzt. Die Säure wird durch Erwärmen auf 100° im Vakuum über Chlorcalcium wasserfrei erhalten. Mit abs. A. gekocht, geht das Anhydrid in den *sauren Äthylester*, $C_{10}H_{10}O_6$, F. 182° unter Zers., über; derselbe ist zl. in k., ll. in w. W., wl. in Bzl., unl. in Lg. Die Lsgg. des Esters röten blaues Lackmuspapier und reduzieren neutrale Silberlsgg. in der Wärme, ammoniakalische schon in der Kälte. Der *neutrale Normetahemipinsäureester*, $C_{12}H_{14}O_6$, entsteht durch Einleiten von HCl in die alkoh. Lsg. der Säure. Er krystallisiert aus h. W., in dem er, ohne Verseifung zu erleiden, l. ist, in farblosen, glänzenden, gestreiften, langen Nadeln vom F. 152°, ist in A. und Ä. sll., in Lg. unl. Mit Eisenchlorid giebt die Säure sowohl wie die beiden Ester smaragdgrüne Färbung, welche auf Zusatz verd. Sodalsg. successive in blau, violett und rot umschlägt. (MCh. **12**. 486—500 [16/7*.] Wien. Hochschule für Bodenkultur.) Bodländer.

Ernst Beckmann und Theodor Paul, *Verhalten von Ketonen und Aldehyden gegen Natrium bei Gegenwart indifferenter Lösungsmittel.* Bei Zusatz von metallischem Natrium (am besten das 5—7fache der theoretischen Menge) zu in Ä. (5 Teile) gelösten Ketonen oder Aldehyden (1 Teil) entstehen in mehr oder weniger heftiger Rk. gewöhnlich gefärbte Natriumverbb., welche entweder gelöst bleiben oder sich bei zunehmender Konzentration krystallinisch oder pulverförmig ausscheiden. Diese Verbb. ähneln grofsenteils den Organometallen in ihrer aufserordentlichen Reaktionsfähigkeit gegenüber dem Sauerstoffe der Luft, dem sofortigen Zerfall durch W. und der Eigenschaft, Kohlensäureanhydrid unter Bildung von Säuresalzen mit höherem Kohlenstoffgehalt einzulagern. In bezug auf die Stellung des Natriums zu Sauerstoff und Kohlenstoff in diesen Verbb. vermag das Metall einmal direkt an den Ketonkohlenstoff zu treten (Benzophenon, Phenyl-α-naphtylketon), ferner kann diese Bindung durch den Ketonsauerstoff vermittelt werden (Benzophenon, Phenyl-α-naphtylketon, Acetophenon, Benzil, Benzaldehyd), schliefslich kann das Metall unter Wasserstoffverdrängung direkt in Methyl, resp. Methylen eintreten (Acetophenon, Desoxybenzoin). — Bei der Darst. der Natriumverbb. kam ein geeigneter Apparat zur Anwendung, durch welchen, wie unbedingt nötig, die Ggw. von Luft und Feuchtigkeit vollständig ausgeschlossen war. Die Rk. wurde in einem gekühlten Scheidetrichter durchgeführt, das Reaktionsprod. durch Öffnen des Hahnes direkt in einen mit Wasserstoff gefüllten Zylinder gebracht, dort mit Ä. gewaschen, im Wasser-

stoffstrom getrocknet u. in Röhren eingeschmolzen. — Einzelne Resultate: 1. Natrium giebt mit Benzophenon *Benzophenonnatrium* (dunkelblaue Krystalle) nach der Formel:

$$\begin{array}{ccccc} {}^{C_6H_5}_{C_6H_5}{>}CO & & Na & & {}^{C_6H_5}_{C_6H_5}{>}C\text{-}O\text{-}Na \\ & + & & = & \vert \\ & & & & O \\ & & & & \vert \\ {}^{C_6H_5}_{C_6H_5}{>}CO & & Na & & {}^{C_6H_5}_{C_6H_5}{>}C\text{-}Na, \end{array}$$

in welchem das Natrium einmal direkt, das andere Mal durch Vermittlung des Sauerstoffs an den Ketonkohlenstoff gebunden ist. — Durch W. entstanden folgende Zersetzungsprodd.: *Benzpinakon*, $(C_6H_5)_2C(OH)—C(OH)(C_6H_5)_2$, (F. 184°, Prismen), *Benzophenon*, $(C_6H_5)_2CO$, und *Benzhydrol*, $(C_6H_5)_2CH(OH)$, (F. 67°, Nädelchen aus Bzl. mittels P Ae.). — Durch Einw. von CO_2 auf die in Ä. suspendierte Natriumverb. entstand unter CO_2-Aufnahme eine Kohlensäureverb. (gelbes Pulver), welche durch W. in *Benzophenon* u. *Benzilsäure*, resp. deren Natriumsalz zersetzt wird. — 2. Die Einw. von Natrium auf Phenyl-α-naphtylketon verläuft ganz analog wie auf Benzophenon. Das Phenyl-α-naphtylketonnatrium (schwarzgrünes, durch Waschen mit Ä. grüngelb werdendes Pulver) wird durch W. in wahrscheinlich *Phenyl-α-naphtylketon*, *Phenyl-α-naphtylcarbinol*, *Phenyl-α-naphtylpinakon* und *Phenyl-α-naphtylpinakolin* (F. ca. 130°) zersetzt. Die durch Behandlung der Natriumverb. mit CO_2 erhaltene Verb. (gelbes Pulver) wird durch W. in *Keton* (F. 75,5°) u. *Phenyl-α-naphtylglykolsäure*, $(C_6H_5)(C_{10}H_7)C(OH)CO_2H$, (F. 148° wasserfrei, F. 108—115° mit $2H_2O$; Nadeln aus wss. A., Prismen aus Bzl., CS_2, Eg; farblose Tafeln aus h. W.) gespalten. Letztere giebt mit Pb, Sn, Ca, Zn, Ag, Ba in W. z. unl., weiße Verbb.

$$\begin{array}{l} {}^{C_6H_5}_{C_6H_5}{>}CO.COONa \\ \qquad\quad \vert \\ \qquad\quad O \\ \qquad\quad \vert \\ {}^{C_6H_5}_{C_6H_5}{>}C.COONa \end{array}$$

— 3. Bei Einw. von Natrium auf Acetophenon lagert sich das erstere infolge des Einflusses der Methylgruppe teils an den Ketonsauerstoff, teils an die Stelle eines Wasserstoffatoms der Methylgruppe. Die Natriumverb. $(C_6H_5)(CH_3)C(ONa)—C(OH)(C_6H_5)(CH_2Na)$ (dunkelviolettes Pulver nach 2 Monaten) liefert mit W. *Acetophenonpinakon*, $(C_6H_5)(CH_3)C(OH) — C(OH)(C_6H_5)(CH_3)$ (F. 122,5°), *Acetophenon*, ferner wahrscheinlich *β-Acetophenonpinakolin* u. *Phenylmethylcarbinol*. Die Zers. der mittels CO_2 erhaltenen Kohlensäureverb. durch W. führte zu *Benzoylessigsäure*, $C_6H_5.CO.CH_2.CO_2H$, (F. ca. 100° unter CO_2-Entw., weiße Nädelchen aus Bzl.) und Phenylmethylcarbinol, welch' letzteres wohl ein sekundäres Zersetzungsprod. des primären $(C_6H_5).(CH_3).CHO\text{-}(CO_2Na)$ ist. — 4. Auf Desoxybenzoin (Bzl.-Lsg.) wirkt Natrium wahrscheinlich nach der Gleichung: $C_6H_5 — CO — CH_2C_6H_5 + Na = C_6H_5 — CO — CHNaC_6H_5 + H$, wobei der freiwerdende Wasserstoff im status nascens die benachbarten Desoxybenzoinmoleküle zu *Pinakon* und *Toluylenhydrat* reduziert. Zersetzungsprod. mit W.: *Desoxybenzoin* (F. 55°). Die Kohlensäureverb.

$$\begin{array}{l} C_6H_5\diagdown CO \\ \qquad\quad \vert \\ C_6H_5CH.CO_2Na \end{array}$$

spaltet mit W. Natriumdicarbonat und Desoxybenzoin, die Zersetzungsprodd. der erwarteten *Phenylbenzoylessigsäure*, $C_6H_5.CO.C(C_6H_5)HCO_2H$, ab. Die Anwesenheit der letzteren wurde durch die Darst. der *Anhydrooximidophenylbenzoylessigsäure*, wahrscheinlich

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C{=}N \\ \qquad \vert\diagup \\ C_6H_5.C.COOH \end{array}$$

(F. 159,5°, Nadeln aus h. Bzl.), bewiesen. — 5. Das aus Natrium und Benzil gebildete *Benzylnatrium*, wahrscheinlich (tiefviolettes Pulver), lagert kein CO_2 ein und wird durch W. in Benzil und Benzoin zersetzt.

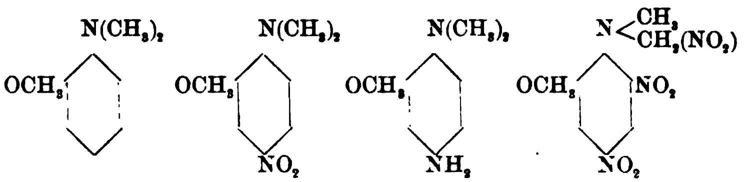
$$\begin{array}{l} C_6H_5 — CO \\ \qquad\quad \vert \\ C_6H_5 — CONa \\ \qquad\quad \vert \\ C_6H_5 — CONa \\ \qquad\quad \vert \\ C_6H_5 — CO \end{array}$$

— 6. Natrium und Benzaldehyd geben Benzaldehydnatrium, welches sich mit W. in NaOH und *Hydrobenzoïn*, $C_6H_5.CH(OH) — CH(OH)C_6H_5$ (F. 130°), zersetzt und dessen Kohlensäureverb. mit W. ein Gemenge von *Natriumdicarbonat* und *Hydrobenzoin* abscheidet. Als indifferente Lö-

sungsmittel können noch dienen: Benzol (Rk. langsamer) und Petroläther (Anwendung wegen des geringen Lösungsvermögens beschränkt). Obige Formeln der Natriumverbb. sollen nicht als Ausdruck für die wirkliche Molekulargröße gelten, worüber später berichtet wird. (A. **266.** 1—28. 23/9. [18/6.] Leipzig. Chem. Univ.-Lab. von Prof. W. Ostwald.) Wachter.

E. Grimaux u. E. Lefèvre, *Nitroderivate des Dimethyl-o-anisidins.* Man weiſs, daſs bei Einw. von Salpetersäure auf monosubstituierte Benzolderivate die Stellung der NO_2-Gruppe von der Natur der schon substituierten Gruppe abhängt. Während Benzaldehyd und Benzoësäure hauptsächlich m-Derivate geben, geben Phenol und Methylphenol fast ausschlieſslich p- und o-Derivate, und Dimethylanilin giebt ein p-Mono- und ein p-o-Dinitroderivat. Vff. haben nun untersucht, wie die Substitution von NO_2 in einer Verb. erfolgt, welche gleichzeitig OCH_3 und die Gruppe des Dimethylanilins, $N(CH_3)_2$, enthält. Zu diesem Zwecke wurde die Einw. von Salpetersäure auf Dimethyl-o-anisidin, $C_9H_{13}NO$ (I), untersucht. Die Verss. zeigten, daſs es die $N(CH_3)_2$-Gruppe ist, welche auf die Stellung der NO_2-Gruppe von Einfluſs ist, ganz wie bei dem Dimethylanilin. Das *Mononitroderivat* (II) bildet lange, zitronengelbe Nadeln, die bei 99° schm. und leicht in sd. A., wenig in k. A. l. sind. Durch Reduktion mittels Zink und Salzsäure erhält man daraus eine Base (III), welche bei 83° schm. farblose Nadeln bildet, die sich an der Luft rasch rosa färben. Das *Trinitroderivat,* $C_9H_{10}(NO_2)_3NO$ (IV), bildet farblose Prismen, die bei 135° schm., wl. in

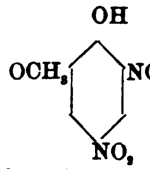
I II III IV



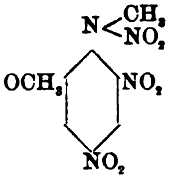
k. A., ll. in h. A. Die Einw. von Kali zeigt, daſs von den drei NO_2-Gruppen nur zwei an den Benzolkern gebunden sind, denn man erhält dabei Dinitroguajakol, $C_7H_6(NO_2)_2O_2$, wodurch zugleich die Stellung der NO_2-Gruppen am Benzolkern sich ergiebt. Van Romburgh hat gezeigt, daſs die Diortho- oder o-p-Derivate der aromatischen Amine die einzigen sind, welche sich durch Einw. von Kali in Phenole verwandeln. Die Spaltung rechtfertigt also die oben für das Trinitroderivat angegebene Formel und zeigt auſserdem die Stellung der NO_2-Gruppen in dem Dinitroguajakol, welches durch die Formel V (s. folg. S.) dargestellt wird. Kocht man das Trinitroderivat (IV) mit gewöhnlicher Salpetersäure bis zum Aufhören der Entwickelung roter Dämpfe, so verwandelt man es, wie auch das Mononitroderivat, in ein *dinitriertes Nitramin des Monomethyl-o-anisidins* (VI). Dasselbe bildet farblose oder schwach bernsteingelbe Blättchen, welche bei 118—119° schm. Kocht man diese Verb. einige Stunden lang mit einer $10^0/_0$igen Kalilsg., so geht sie quantitativ in das bei 121—122° schm. Dinitroguajakol über.

Läſst man, wie dies bei der Darstellung des oben erwähnten Mononitroderivats (II) geschieht, rauchende Salpetersäure auf Dimethyl-o-anisidin in der Kälte einwirken, so erhält man neben dem Mononitroderivat noch einen rotgelben, bei 170° schm. Körper, der das Dinitroderivat zu sein scheint. Erhitzt man ihn nämlich einige Minuten mit gewöhnlicher Salpetersäure, so liefert er das oben erwähnte, bei 118—119° schm. Nitramin, und kocht man ihn mit Kali, so entsteht das bei 121—122° schm. Dinitroguajakol.

V



VI



(BPar. [3.] **6**. 415—20. 5/10.) SACHSSE.

Angelo Angeli, *Anwendung des Natriumhypophosphits bei der Sandmeyer'schen Reaktion zur Umwandlung der Diazoverbindungen.* Der unbequemste Punkt hierbei ist die Darstellung der zur Ausführung der Rk. nötigen Cuprohaloide. Dieselben brauchen zwar nicht vollkommen rein zu sein, es ist aber gut, wenn sie frisch bereitet sind, da sie sich leicht verändern. Vf. verwendet dazu eine vor wenigen Jahren von CAVAZZI entdeckte Rk. an. Derselbe hat gefunden, dafs unterphosphorige Säure leicht Cuprichlorid zu Cuprochlorid reduziert. Wenn man z. B. eine Lsg. von Kupfersulfat und Na-Hyposulfit mit HCl sauer macht und schwach erwärmt, so scheidet sich alles Cuprochlorid ab: $2CuCl_2 + H_3PO_2 + H_2O = H_3PO_3 + 2HCl + Cu_2Cl_2$.

Um Anilin in *Chlorbenzol* umzuwandeln, setzt man zu einer abgekühlten Lsg. von 9,3 g Anilin in 40 g Salzsäure und 60 g W. langsam eine Lsg. von 7 g Na-Nitrit und endlich eine Lsg. von 12,5 g Cu-Sulfat und 7 g Na-Hypophosphit. Es entsteht durch die N-Entwickelung lebhaftes Aufbrausen, und es scheidet sich eine bräunliche, halbfeste M. ab, aus welcher durch Destillation im Dampfstrome und Rektifikation das Chlorbenzol abgeschieden wird. *Brombenzol* erhält man, wenn man 9,3 g Anilin mit 40 g Schwefelsäure und 90 g W. l. und mit einer Lsg. von 7 g Na-Nitrit behandelt. Man mufs das Gemisch einige Zeit sich selbst überlassen, weil das Anilinsulfat mehr Zeit zur Umwandlung in die Diazoverb. verlangt. Dann setzt man noch 20 g mit W. verd. Schwefelsäure zu und eine wss. Lsg. von 36 g KBr, endlich eine Lsg. von 12,5 g Cu-Sulfat und 7 g Na-Hypophosphit. Nachdem die Gasentwickelung vorüber ist, wird das Prod. im Dampfstrome gereinigt. In ebenso einfacher Weise gelingt die Umwandlung von Anilin in *Jodbenzol* und endlich auch in Nitrobenzol. Da das Nitrit des Kupferoxyduls nicht bekannt ist, so empfiehlt SANDMEYER, das mittels alk. Glykoselsg. dargestellte Oxydul anzuwenden. Setzt man zu einer Lsg. des Nitrits von Diazobenzol, die mit Salpetersäure angesäuert ist, unter schwachem Erwärmen eine Lsg. von Cu-Sulfat und Na-Hypophosphit, so entwickelt sich N, und es bilden sich beträchtliche Mengen von-Nitrobenzol. Vf. hat zwar die Ausbeute noch nicht festgestellt, auch nicht nach den geeignetsten Bedingungen der Rk. weiter gesucht, kann aber doch versichern, dafs die Ausbeuten gut, und das Verfahren kurz und einfach ist. Auch zur Darst. von reinem *Cuprobromid* und *-jodid* ist die Anwendung des Hypophosphits geeignet. (Gz. **21**. II. 258—61. 1/9. Bologna.) SACHSSE.

Gustav Koller, *Über einige Derivate des p-Phenylbenzophenons.* Das von GOLDSCHMIEDT durch Einw. von Zinkstaub auf ein Gemenge von Benzylchlorid und Diphenyl dargestellte p-Phenylbenzophenon wurde nach der Methode von AUWERS in das *p-Phenylbenzophenoxim*, $C_6H_5.CHNO.C_6H_4.C_6H_5$, F. 193—194°, übergeführt. Zur Isolierung eines stereochemisch isomeren Oxims wurde 1. das Oxim mit A. und salzsaurem Hydroxylamin 6 Stunden auf 160° erhitzt, 2. das Oxim bei gewöhnlicher Temperatur durch Einw. von Hydroxylamin auf das Keton in alk. Lsg. dargestellt, successive aus Bzl., Ä. und A. umkrystallisiert, in Eg. gelöst und durch W. fraktioniert gefällt, 3. in die Lsg. des Oxims in Eg. unter Eiskühlung trockne HCl geleitet und die Lsg. 60 Stunden sich selbst überlassen. In keinem Falle wurde eine isomere Verb. von konstantem F. erhalten, immer aber Fraktionen von unregelmäfsigem F. (181—185°), die stets bei ca. 165° sinterten. Die Fraktionen lieferten bei der BECKMANN'schen

Umlagerung dasselbe Prod. wie das ursprüngliche Oxim vom F. 193°, nämlich ein be 224° schm. Säureanilid der Zus. $C_{19}H_{15}NO$, welches bei Erhitzung mit HCl *p-Phenylbenzoësäure*, $C_6H_5.C_6H_4.CO_2H$, F. 218—219°, abspaltete. Das bei 193° schm. Oxim ist also die nach der Theorie stabile *α*-Form des p-Phenylbenzophenoxims von der Konstitution $C_6H_5-\underset{\underset{\displaystyle HO.N}{\|}}{C}-C_6H_4-C_6H_5$. Der *Benzoyläther* des Oxims, $C_{26}H_{19}NO_2$, hat F. 193°. Durch Natriumamalgam wird das Oxim in die *Aminbase*, $C_6H_5.C_6H_4.\underset{\underset{\displaystyle NH_2}{|}}{CH}.C_6H_5$ F. 77°, verwandelt, die in W. unl., in A. und Ä. ll. ist und k. H_2SO_4 intensiv violett, h. bordeauxrot färbt und die Lsg. schon in dünnen Schichten undurchsichtig macht. Das Acetat der Base hat F. 161°, das salzsaure Salz F. 252°, das Nitrat F. 211°; das Platindoppelsalz hat F. 191° und krystallisiert mit 4 Mol. W. Die *Hydrazinverb.* des p-Phenylbenzophenons, $C_6H_5.C_6H_4.C(C_6H_5):N.NH.C_6H_5$, hat F. 144°. (MCh. **12.** 501—11. [16/7*.] Wien. Hochschule für Bodenkultur.) BODLÄNDER.

C. Zatti u. A. Ferratini, *Einwirkung von Methyljodid auf α-Methylindol.* Die Unters. von CIAMICIAN und ZATTI (**89.** II. 762) und von ZATTI und FERRATINI (**90.** II. 390) über die Einw. von Methyljodid auf Indol haben gezeigt, daſs diese Verb. auch hierbei die gröſste Analogie mit dem Pyrrol zeigt. Wie dieses erfährt auch das Indol eine vollständige Substituierung der H-Atome durch Methyl, wobei durch eine letzte Umwandlung eine Verb. entsteht mit vier Methylen mehr als das Indol. Die Natur dieser Substanz, in welcher FISCHER und STECHE (**88.** 39) anfangs nur drei Methyle mehr als im Indol annahmen, der aber, wie FISCHER und MEYER später (**90.** II. 696) gleichzeitig mit den Vff. erkannten, die Formel $C_{12}H_{15}N$ zukommt, ist noch nicht hinreichend aufgeklärt. Dieselbe ist im stande, 2 Atome H zu addieren. FISCHER giebt der Base eine Chinolinstruktur. Um den sicheren Nachweis hierfür zu führen, suchten Vff. die fragliche Verb. $C_{12}H_{15}N$ in ein bekanntes Chinolinderivat überzuführen, ohne indes zu positiven Resultaten zu gelangen. Da auf diesem Wege das Ziel nicht zu erreichen war, wurde versucht, nachzuweisen, daſs das Reduktionsprod. durch Addition von 2 Atomen H die Eigenschaft eines Derivats des Tetrahydrochinolinderivats besitze. Bezeichnet man das Tetrahydrochinolin mit $C_6H_4.C_3H_6NH$, so kann man die Base $C_{12}H_{17}N$ mit $C_6H_4C_3(CH_3)_2H_4NCH_3$ bezeichnen und sie als tertiäres Trimethyltetrahydrochinolin betrachten, in welchem natürlich die Stellung der beiden Methyle unbestimmt bleibt. Nach neueren Untersuchungen von BAMBERGER (**90.** I. 823. 1026) über die Reduktionsprodd. des Chinolins ist bekannt, daſs diese Basen sich den substituierten Anilinen analog verhalten. Die Analogie zeigt sich namentlich in dem Verhalten der Tetrahydrochinoline gegen salpetrige Säure, gegen aromatische Diazoverbb. und in der Rk. mit Benzaldehyd. Das aus dem Indol entstehende Trimethyltetrahydrochinolin verhält sich bei diesen Rkk. wie ein Tetrahydrochinolin. Mit Amylnitrit erhält man ein ölförmiges Nitrosoderivat, von dem Vff. das Pikrat analysiert haben. Hiernach hat die Verb. die Formel $NO.C_6H_3.C_3(CH_3)_2H_4NCH_3$ und entspricht dem p-Nitrosokairolin, $NO.C_6H_3.C_3H_6NCH_3$. Bei Einw. von Diazobenzolchlorid erhält man einen roten Farbstoff, der unzweifelhaft eine Azoverb., $(C_6H_5N_2).C_6H_3.C_3(CH_3)_2H_4NCH_3$, ist, von der Vff. das Chlorhydrat und Pikrat darstellten. Auch die Rk. von Benzaldehyd bei Gegenwart von Chlorzink giebt positive Resultate. Man erhält eine Base, deren Chlorhydrat durch Oxydation in wss. Lsg. mit Eisenchlorid einen schönen, grünen Farbstoff giebt, der dem Malachitgrün ähnlich ist. Die beiden letzteren Rkk. sind charakteristisch sowohl für die substituierten Aniline als für das Tetrahydrochinolin.

Nachdem somit die Natur der hydrogenisierten Base festgestellt ist, bleibt übrig

die Natur der ursprünglichen Base festzustellen. Nimmt man für die erste die obige Formel $C_6H_4.C_2(CH_3)_2H_4NCH_3$ an, so folgt für die zweite, die 2 At. H weniger enthält, $C_6H_4.C_3(CH_3)_2H_2NCH_3$. Diese Formel läfst mehrere Deutungen zu, welche zunächst nicht weiter untersucht werden sollen. Indes soll die Bezeichnung Trimethyldihydrochinolin für diese Verb. gebraucht werden, ohne damit sagen zu wollen, dafs diese Bezeichnung der Ausdruck für die Struktur wäre. Zunächst mufs hervorgehoben werden, dafs das Trimethyldihydrochinolin keine der für Tetrahydrochinolin charakteristischen Rkk. giebt. Übrigens sind die allgemeinen Eigenschaften der Base schon von FISCHER beschrieben, und Vff. haben sich nur mit dem Verhalten gegen Methyljodid beschäftigt. Schon früher (**90**. II. 390) haben dieselben gefunden, dafs die Einw. dieses Reagenzes auf das Indol nicht bei der Bildung der von FISCHER entdeckten Verb. $C_{12}H_{15}N$ stehen bleibt, sondern noch weiter die Base $C_{12}H_{10}(CH_3)_2N$ bildet. Dieselbe hat immer noch die Eigenschaften der ursprünglichen Base und addiert auch noch 2 At. H, wobei die Base $C_{14}H_{21}N$ entsteht. Diese mit Hülfe des Pikrats ge reinigte Verb. giebt mit Diazobenzolchlorid und mit Benzaldehyd Farbstoffe, die mit den aus Trimethyltetrahydrochinolin erhaltenen ganz ähnlich sind. Diese Rkk. beweisen, dafs die neue Verb. ebenfalls Chinolinnatur hat, und dafs ihre Struktur durch das Schema $C_6H_4.C_3(CH_3)_4H_2NCH_3$ eines *Pentamethyltetrahydrochinolins* ausgedrückt werden kann. Die nicht reduzierte Base, welche mit Vorbehalt *Pentamethyldihydrochinolin* genannt werden soll, hätte daher die Formel $C_6H_4.C_3(CH_3)_4NCH_3$. Durch Erwärmen mit Jodmethyl auf 100° erhält man daraus das Jodmethylat $C_6H_4C_3.(CH_3)_4NCH_3.CH_3J$, welches ohne Zers. bei 174—175° schm. Kali zers. das Jodmethylat und macht eine halbfeste, mit Wasserdämpfen flüchtige Base frei, welche zum Unterschiede von anderen, nicht hydrogenisierten Basen, die vom Indol abstammen, an der Luft nicht rot wird und mit Gold- und Platinchlorid sehr beständige Salze giebt. Das Chloroplatinat, $(C_6H_4.C_3(CH_3)_4NCH_3.CH_3Cl)_2PtCl_4$, ist in W. ll. und schm. bei 173—176°. Das Chloraurat, $(C_6H_4.C_3(CH_3)_4NCH_3.CH_3Cl)AuCl_3$, ist auch in sd. W. wl. und schm. bei 144—145°. (RAL. **7**. 166—71. [6/9.*].) SACHSSE.

Patente.

L. Cassella & Co., Frankfurt a. M. *Darstellung von sekundären Disazo- und Tetrazofarbstoffen.* Die Verbindungen, welche durch Einwirkung von Diazosulfosäuren auf α-Naphtylamin entstehen, können nach dem im Patent No. 39029 beschriebenen Verfahren bekanntlich aufs neue diazotiert und mit Phenolen etc. kombiniert werden. Ähnliche Farbstoffe, welche jedoch bedeutend reiner und besonders blauer, resp. grüner als die oben erwähnten sind, entstehen, wenn man das Naphtylamin als Zwischenglied durch Amidonaphtoläther und deren Sulfosäuren ersetzt.

Man erhält drei Gruppen von Zwischenprodukten, je nachdem man einwirken läfst: a. Diazosulfosäuren auf Amidonaphtoläther, b. Diazoverbindungen (nicht sulfurirt) auf Amidosulfonaphtoläther, c. Diazosulfosäuren auf Amidosulfonaphtoläther, welche weiter diazotirt und mit Phenolen etc. kombiniert werden.

Von den Naphtoläthern haben sich die Methyl- und Äthylverbindungen als brauchbar erwiesen; die angewendeten Amidosulfonaphtoläther werden durch Nitrieren und Reduzeiren der Methyl-, bezw. Äthyläther der β_1-β_3 und β_1-β_4-Naphtolmonosulfosäure dargestellt.

Zur Anwendung gelangen die Diazoverbindungen von: Anilin, o-Toluidin, m-Xylidin, Sulfanilsäure, o-Toluidin-p-sulfosäure, Anilin-o-p-disulfosäure, α-Naphtylamin, β-Naphtylamin, β-Naphtylamin-α-monosulfosäure (2:8), β-Naphtylamin-γ-disulfosäure, α-Naphtylamin- β-disulfosäure, β-Naphtylamintrisulfosäure, Benzidin, o-Tolidin und Benzidin-o-disulfosäure; dieselben werden mit α-Amido-β-naphtoläther (1:2), bezw. mit α-Amido-β-sulfo-β-naphtoläther verbunden, aufs neue diazotiert und mit folgenden Körpern kombiniert: β-Naphtol, β_1-β_4-Dioxynaphtalin, β-Naphtol-β-monosulfosäure, α-Naphtol-α-monosulfosäure (1:4), β-Naphtoldisulfosäure (R) und m-Oxydiphenylamin. Pbl. **12**. 714. DRP. 58306. 28/3. 89.)

Schlufs der Redaktion: den 2. Dez. 1891.

Chemisches Central-Blatt.

1891 Band II. No. 26. 23. Dezember.

Organische Chemie.

Léo Vignon, *Schmelzpunkte verschiedener Systeme organischer Verbindungen.* In ähnlicher Weise wie früher (**91.** II. 539) zwei KW-stoffe hat Vf. nunmehr auch andere organische Verbb. zusammengeschmolzen und den gefundenen F. des Gemisches mit dem berechneten verglichen. Die gebildeten Mischungen bestanden 1. aus zwei Aminen (α-Naphtylamin, p-Toluidin, Diphenylamin, β-Naphtylamin), 2. aus zwei Phenolen (α-Naphtol, β-Naphtol, Resorcin), 3. aus einem KW-stoff und einem Amin (Naphtalin oder Anthracen mit den oben genannten Aminen), 4. aus einem KW-stoff und einem Phenol. In allen Fällen war der beobachtete F. von dem berechneten verschieden. Die Differenzen sind entweder grofs oder klein und lassen keinen bestimmten Einflufs der chemischen Funktion der zusammengeschmolzenen Körper erkennen. (Cr. **113.** 471—73. [12/10.*].) Sachsse.

A. J. Leroy, *Ein neuer Acetylenkohlenwasserstoff.* Vf. liefs auf α-Naphtylmethylketon Phosphorchlorid einwirken, wodurch normal das Derivat $C_{10}H_7.CCl_2.CH_3$ entstehen mufste. Indes entweicht häufig bei derartigen Rkk. Chlorwasserstoff, und es bildet sich ein nicht gesättigter Körper. So entstand auch hier eine farblose, bei 184° unter 5—6 cm Druck sd. Fl., welche Brom addierte und der Formel $C_{10}H_7.CCl:CH_2$ entsprach. Um daraus ein Acetylen zu erhalten, wurde das Prod. mit alkoh. Kali behandelt, wobei allerdings neben dem Acetylen, $C_{10}H_7—C{\equiv}CH$, noch eine Oxäthylverb., $C_{10}H_7—C\langle^{OC_2H_5}_{CH_2}$, entsteht die sich durch Destillation schwer trennen läfst. Das Acetylen hat indes, wie alle Acetylene, die Eigenschaft, mit ammoniakalischem Kupferchlorür und Silbernitrat oder alkoh. Silbernitrat Ndd. zu bilden. Man erhält einen solchen sofort, wenn man eine alkoh. Lsg. des KW-stoffes mit einer alkoh. Lsg. des Reagens zusammenbringt. Unter diesen Umständen giebt ammoniakal. Kupferchlorür eine Verb., welche, rasch mit ammoniakal. W. und A. ausgewaschen und dann über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet, ein hellgelbes Pulver bildet, das sich beim Erwärmen unter Entzündung zers. Die Analysen desselben geben indes keine ganz übereinstimmenden Resultate, aus Gründen, die Vf. später erläutern wird (Bildung eines Dinaphtyldiacetylens). Ammoniakal. Silbernitrat giebt mit dem KW-stoff einen weifsen Nd., $C_{10}H_7—C{\equiv}CAg$. Zers. man denselben mit der berechn. Menge HCl, so erhält man das reine *Naphtylacetylen,* $C_{10}H_7—C{\equiv}CH$, farblose Fl., die unter 25 mm bei 143—144° sd. In Schwefelkohlenstofflsg. mit Brom behandelt erhält man durch Addition das Dibromid, $C_{10}H_7—CBr{=}CHBr$. Naphtylacetylen wird auch durch alkoh. Silbernitrat gefällt, blafsgelbes Pulver von der Zus. $C_{10}H_7.C.CAg + AgNO_3$. (BPar. [3.] **6.** 385—87. 5/8.) Sachsse.

Léo Vignon, *Molekulare Verbindungen organischer Körper durch Schmelzung.* Schm. man zwei Körper zusammen, die chemisch nicht auf einander reagieren, so findet man bekanntlich häufig, dafs der F. des Gemisches von dem Mittel der Schmelzpunkte der Komponenten abweicht. Vf. hat nun diese Thatsache auch an KW-stoffen der aromatischen Reihe bestätigt, indem er Naphtalin oder Anthracen mit verschiedenen anderen KW-stoffen (Diphenyl, Phenanthren, Triphenylmethan) in molekularen

Verhältnissen zusammenschmolz. Von den einen gröfseren Raum beanspruchenden Resultaten geben wir hier nur zwei Beispiele, nämlich Naphtalin (F. 80°) und Diphenyl (F. 70,5°), sowie Anthracen (F. 213°) und Diphenyl (F. 70,5°).

Naphtalin u. Diphenyl	
$C_{12}H_{10}$ + 1/4 $C_{10}H_8$	59°
— + 3/8 —	50
— + 1/2 —	46
— + 1 —	50
— + 2 —	60
— + 4 —	71

Anthracen u. Diphenyl	
$C_{12}H_{10}$ + 1/2 $C_{14}H_{10}$	146°
— + 1 —	164
— + 2 —	180

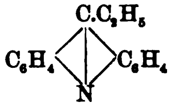
Wie man aus beiden Beispielen sieht, findet zwischen der Naphtalinreihe und der Anthracenreihe insofern ein Unterschied statt, als mit steigendem Anthracengehalte der F. regelmäfsig steigt, während mit steigendem Naphtalingehalte der F. anfangs sinkt, um später wieder anzusteigen. Stellt man dies graphisch dar, indem man die Schmelztemperaturen als Abscissen und die Mengen des Naphtalins als Ordinaten benutzt, so findet also an einer gewissen Stelle der Kurve eine Umkehrung statt, welche dem molekularen Verhältnisse entspricht:

Naphtalin u.	Diphenyl	$(C_{12}H_{10})_2.C_{10}H_8$
—	Phenanthren	$(C_{10}H_8)_2.C_{14}H_{10}$
—	Triphenylmethan	$C_{10}H_8.CH(C_6H_5)_3$
Diphenyl u.	Phenanthren	$(C_{12}H_{10})_2C_{14}H_{10}$
—	Triphenylmethan	$(C_{12}H_{10})_2.CH(C_6H_5)_3$

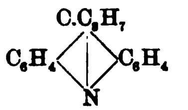
Diese Formeln enthalten in den meisten Fällen zwei Mol. des am leichtesten schmelzbaren KW-stoffes auf ein Mol. des weniger schmelzbaren. (BPar. [3.] **6**. 387—91. 5/10.)

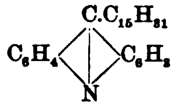
SACHSSE.

Alessandro Volpi, *Homologe des Akridins.* Die Verbb. wurden nach der von BERNTHSEN angegebenen Methode durch Erhitzen der betreffenden Säure mit Diphenylamin und Chlorzink dargestellt. *Äthylakridin*, $C_{15}H_{13}N$, wurde erhalten durch Erhitzen von Propionsäure und Diphenylamin mit Chlorzink. Die M. wurde mit verd. Schwefelsäure ausgezogen, bis die Lösung aufhörte, zu fluoreszieren. Die Fl. wurde dann etwas konzentriert und vollständig mit Soda neutralisiert, wobei sich nach einiger Zeit Na-Sulfat abschied, das entfernt wurde. Aus der Lsg. schied dann Ammoniak die unreine Base ab, welche zur weiteren Reinigung in möglichst wenig HCl gelöst wurde. Die Lösung wurde dann mit viel W. verd., um das Diphenylamin abzuscheiden, und dieses Verfahren öfter wiederholt, worauf dann die gereinigte Base aus verd. A. umkrystallisiert wurde. Dieselbe bildet glänzende, etwas gelbliche Blättchen, welche bei 116° schm., die Lsgg. in A., Bzl. etc. geben blaue Fluoreszenz, die verd. Lsgg. der Salze fluoreszieren grün. Das Chlorhydrat, $C_{15}H_{13}N.HCl$, krystallisiert monoklin und giebt das Chloroplatinat, $(C_{15}H_{13}N.HCl)_2PtCl_4$ und das Chloraurat, $C_{15}H_{13}N.HCl.AuCl_3$. Das Sulfat, $(C_{15}H_{13}N)_2H_2SO_4$, schm. bei 210°.



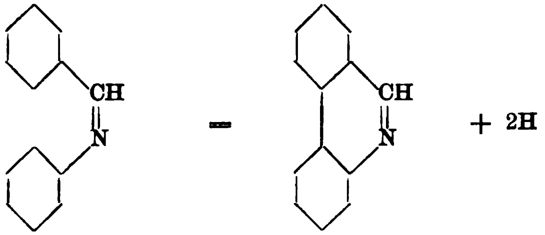
Propylakridin, $C_{16}H_{15}N$, wurde auf dieselbe Weise wie die vorige Verb. unter Benutzung von Buttersäure dargestellt. Die Base ist in A. ll., in W. fast unl. Die Lsgg. zeigen blaue Fluoreszenz. Aus der Lsg. in A. scheidet sich die Base auf Zusatz von W. teilweise als Öl ab, das später krystallinisch wird. Aus der alkoh. Lsg. erhält man krystallinische Blättchen, welche bei 72—75° schm. Dargestellt wurden von Salzen das Sulfat und Chlorhydrat, welche mit denen des Äthylakridins ähnlich zusammengesetzt sind.





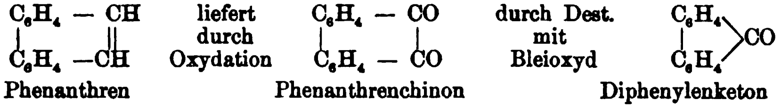
Pentadecylakridin, $C_{28}H_{39}N$, durch Einw. von Chlorzink auf ein Gemenge von Diphenylamin und Palmitinsäure erhalten, bildet eine butterähnliche, krystallinische M., die bei 65° schm. und in A., Ä., Bzl. und PAe. l. ist. Die verd. alkoh. Lsg. giebt blaue Fluoreszenz. Die Lsgg. der Salze fluoreszieren dagegen grün und werden durch W. zers. Das Chloroplatinat, $(C_{28}H_{39}N.HCl)_2PtCl_4$, bildet kleine, zitronengelbe Krystalle, die bei 185° schm. Das Chlorhydrat, $C_{28}H_{39}N.HCl$, ist gelb und schm. bei 79°, es wird durch W. zers. Das Sulfat, $(C_{28}H_{39}N)_2H_2SO_4$, entsteht, wenn man eine alkoh. Lsg. der Base mit hinreichender Schwefelsäure behandelt und dann Ä. hinzufügt, es schm. bei 150—151°. (Gz. **21.** II. 228—37. 1/9. Padua.) SACHSSE.

Amé Pictet u. H. J. Ankersmit: *I. Über das Phenanthridin.* Das von Vff. (**90.** I. 273) beim Durchleiten von Benzylidenanilindämpfen durch eine zu *heller Rotglut* erhitzte, mit Bimssteinstücken gefüllte eiserne Röhre erhaltene *Phenanthridin*, $C_{13}H_9N$, (F. 104°, K. über 360°, weiße Nadeln aus verd. A., ziemlich schwer flüchtig mit Wasserdämpfen, wl. in h. W., swl. in k. W., ll. in A., Ä., CS_2, Chlf., Bzl.; fast ohne Geruch in der Kälte, Dämpfe stechend zum Niesen reizend, Geschmack brennend und pfefferartig), erscheint als das Akridin der Phenanthrenreihe, und erklärt sich dessen Entstehung aus folgender Gleichung:



Benzylidenanilin   Phenanthridin.

Vff. suchten zum Beweise der Konstitution des Phenanthridins das letztere durch Behandeln der zwei hydroxylierten Benzylidenaniline, des *o-Oxybenzylidenanilins* $C_6H_4(OH)(CH){=}N{-}C_6H_5$, (F. 50,5°, gelbe, rhombische Prismen aus A.), und des *Benzyliden-o-amidophenols*, $C_6H_5.CH{=}N.C_6H_4.OH$, (F. 89°, gräuliche, hexagonale Blättchen aus A.; erhalten durch Erhitzen von Benzaldehyd und o-Amidophenol), mit wasserentziehenden Mitteln (Chlorzink, konz. Schwefelsäure, Phosphorsäureanhydrid, Essigsäureanhydrid bei 200°) synthetisch zu erhalten, was jedoch nicht gelang. Dagegen führte folgender Weg zur Synthese des Phenanthridins: Es wurde zunächst das Phenanthren in o-Phenylbenzoësäure (F. 110°) übergeführt, aus dieser durch Nitrierung ihr o-Nitroderivat erhalten, das bei der Reduktion unter Abspaltung von W das innere Anhydrid der o-Amidophenylbenzoësäure oder das *Oxyphenanthridin* (F. über 290°, farbl. Nadeln aus h. A.) liefert. Dieser als das Carbostyril des Phenanthridins auffaßbare Körper giebt bei der Destillation mit Zinkstaub das Phenanthridin. Diese Umwandlungen werden folgendermaßen veranschaulicht:



Phenanthren   Phenanthrenchinon   Diphenylenketon

durch Kalischmelze $C_6H_4 - COOH$ | C_6H_5 o-Phenylbenzoësäure durch Nitrierung $C_6H_4 . CO_2H$ | $C_6H_4 . NO_2$ o-Nitrophenylbenzoësäure durch Reduktion $C_6H_4 . CO_2H$ | $C_6H_4 . NH_2$ o-Amidophenylbenzoësäure

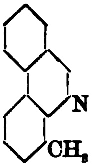
durch Wasserabspaltung $C_6H_4 - CO$ | | $C_6H_4 - NH$ oder $C_6H_4 - COH$ | ‖ $C_6H_4 - N$ Oxyphenanthridin durch Zinkstaub $C_6H_4 - CH$ | ‖ $C_6H_4 - N$ Phenanthridin.

Diese Synthese bringt wohl den Beweis für die Konstitution der Base, läfst sich jedoch nicht als Darstellungsmethode derselben verwenden. Als letztere diente Vffn. die pyrogene Kondensation des Benzylidenanilins (s. o.). Die in der Fraktion 250° vorhandenen Körper, Phenanthridin und unverändertes Benzylidenanilin, werden mittels Salzsäure und Fällen der salzs. Lsg. mit kaltgesättigter Sublimatlsg. getrennt. Das ausgeschiedene *Quecksilberdoppelsalz des Phenanthridins* (F. 197°, hellgelbe Nadeln aus h. verd. Salzsäure) wird in salzs. Lsg. mit H_2S behandelt, aus dem *salzs. Salz*, (F. über 230°, gelbe Nadeln) die Base mit NaOH abgeschieden und mit überhitztem Wasserdampf übergetrieben. Derivate des Phenanthridins: 1. *Jodmethylat*, $C_{13}H_9N.CH_3J$ (F. 202°, gelbe Prismen aus A.), durch Erhitzen (100°, Rohr) der Base mit CH_3J; 2. *Phenanthridinmethylhydroxyd*, $C_{13}H_9N.CH_3OH$ (F. 109°, weifse Nadeln unl. in W., ll. in A. mit violetter-, in Ä. mit blauer Fluoreszenz, ll. in Mineralsäuren), aus dem Jodmethylat mittels Natronlauge, giebt in salzs. Lsg. Ndd. mit $HgCl_2$ (weifs), Pikrinsäure (kanariengelb) $PtCl_4$ (hellgelb, fast weifs) etc.; 3. *Dihydrophenanthridin*, $C_{13}H_{11}N$ (F. 90°, weifse Nädelchen aus verd. A., fast unl. in W., ll. in A., Ä. mit blauer Fluoreszenz; die Lsgg. in W. und Säuren farblos), erhalten aus Phenanthridin mittels Sn und HCl, leicht oxydierbar, zeigt die LIEBERMANN'sche Rk., Derivate derselben: a. *Quecksilberdoppelsalz* (F. 204°, weifse, seideglz. Nadeln aus h. W.); b. *Pikrat* und *Dichromat* (hellgelbe Nädelchen aus W.); c. *Acetylderivat*, $C_{12}H_{10}{=}N{-}CO.CH_3$ (F. 108°, farbl. Prismen aus A. mittels W.). (A. **266**. 138—39. 23/9. [7/6.] Genf. Chem. Univ.-Lab.) WACHTER.

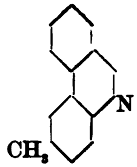
Amé Pictet u. **S. Erlich:** *II. Über Methylphenanthridine und Chrysidine.* Wie das Benzylidenanilin durch pyrogene Kondensation in Phenanthridin übergeht (s. vorige Abh.), so entstehen auf demselben Wege aus den Benzylidenverbb. des o- und p-Toluidins und der beiden Naphtylamine dem Phenanthridin ganz analoge Basen, nämlich Methylphenanthridine und Chrysidine. Zur Gewinnung und Reindarstellung derselben wurden, wie bei der Darst. des Phenanthridins, die Benzylidenverbb. durch ein eisernes, mit Bimssteinstücken gefülltes und bis zur hellen Rotglut erhitztes Rohr destilliert, die leichter flüchtigen Prodd. (Bzl., Toluol, Benzonitril, Naphtalin) abdestilliert, der Rückstand mit konz. Salzsäure in der Wärme behandelt, mit W. verdünnt, mit $HgCl_2$ gefällt und aus den umkrystallisierten Quecksilberdoppelsalzen die entspr. Base durch Schwefelwasserstoff und Natronlauge abgeschieden. Aus Benzyliden-o-toluidin entstand *o-Methylphenanthridin*, (I) $C_{14}H_{11}N$, (F. ca. 70°, krystallin. mit W. sich sofort verflüssigende Masse, sll. in A., Ä., Chlf., Bzl., Lg.; unl. in W.), in geringer Menge neben hauptsächlich α-Phenylindol, welch' letzteres bei schwacher Rotglut ausschliefslich resultiert. Aus Benzyliden-p-toluidin entstand *p-Methylphenanthridin* (II), $C_{14}H_{11}N$ (F. 131°, weifse Nadeln aus verd. A., swl. in W., ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., Lg.) — Aus Benzyliden-α-naphtylamin resultierte *α-Chrysidin* (III), $C_{17}H_{11}N$, (F. 108°, haarfeine, weifse Nadeln aus verd. A., ll. in A., Ä., Chlf., Lg.; unl. in W.), bei dessen Darst. die Reinigung durch Quecksilbersalz wegen der Schwerlöslichkeit des salzs. Salzes in W. vermieden werden kann. Aus Benzyliden-β-naphtylamin

wurde *β-Chrysidin* (IV), $C_{17}H_{11}N$ (F. 131°, silberglzd., weiſse Nadeln aus w. verd. A., ll. in A., Ä. etc.) gewonnen.

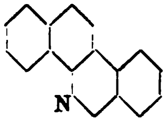
I



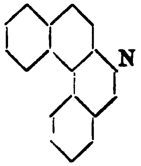
II



III



IV



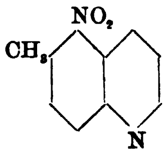
Alle vier Basen sind wie das Phenanthridin schwache Basen, deren Salze durch W. leicht dissociiert werden. Die Salze sind gelb, die konz. Lsgg. derselben grün, beim Verdünnen ins Blaue übergehend fluoreszierend. Als tertiäre Basen geben sie mit Jodmethyl Ammoniumjodide, diese mit Natronhydrat in der Kälte krystallisierte Ammoniumhydroxyde, diese mit Säuren gelbe Salze. Die wss. Lsgg. der letzteren fluoreszieren stärker grün als die der tertiären Basen. Die aus den vier Basen mit Sn und HCl gewonnenen farbl. Hydroderivate (ohne Fluoreszenz) sind wie das Dihydrophenanthridin sekundäre Basen und liefern die LIEBERMANN'sche Rkk. zeigende Nitrosamine. — Die aus den beiden Benzylidennaphtylaminen erhaltenen zweii someren Basen, $C_{17}H_{71}N$ (s. o.), bilden sich nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . CH \\ \quad \| \\ C_{10}H_7 . N \end{array} = 2H + \begin{array}{l} C_6H_4 - CH \\ | \qquad\quad \| \\ C_{10}H_6 - N \end{array}$$

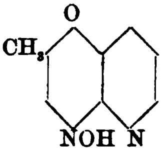
und werden mit dem Namen „*Chrysidine*" bezeichnet, da sie sich zum Chrysen verhalten wie das Phenanthridin zum Phenanthren. *Derivate des p-Methylphenanthridins:* 1. *Chlorhydrat,* hellgelbe Nadeln, resp. Blättchen aus W.; 2. *Platindoppelsalz,* $(C_{14}H_{11}N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ (F. über 280°, gelbe Nadeln); 3. *Quecksilberdoppelsalz,* goldgelbe Nadeln, F. 215°, wl. in k. W.; *Pikrat,* Z. 185° teilweise, F. 202°, gelbe Nadeln aus A.; 5. *Dichromat,* rotgelbe Nadeln aus W.; 6. *Jodmethylat,* $C_{14}H_{11}N.CH_3J$ (F. 180° unter Zers. braune Nadeln aus A.); 7. *Methylhydroxyd,* $C_{14}H_{11}N.CH_3OH$ (F. 136°, weiſse Nadeln aus verd. A.); 8. *Chlormethylat,* hellgelbe Nadeln, wl. in k. W. — *Derivate* des *o-Methylphenanthridins*: 1. *Chlorhydrat,* gelbe Nadeln, ll. in k. W; 2. *Platindoppelsalz* mit $2H_2O$ (F. über 275°, hellgelbe Nadeln); 3. *Quecksilberdoppelsalz* (F. 196°, hellgelbe Nadeln aus verd. Salzsäure); 4. *Pikrat* (F. 220° unter Zers., gelbe Nadeln aus A.); 5. *Dichromat,* orangerote Nadeln aus h. W.; 6. *Jodmethylat,* $C_{14}H_{11}N.CH_3J$, (F. 187° unter Zers., braungelbe Nadeln aus A,). — *Derivate* des *α-Chrysidins:* 1. *Chlorhydrat,* (F. ca. 210°, gelbe Nadeln aus h. Salzsäure); 2. *Platindoppelsalz* mit $2H_2O$, (Z. 255°, gelbe Nadeln); 3. *Quecksilberdoppelsalz* (F. 240—245°, gelbe Nadeln aus verd. Salzsäure); 4. *Pikrat* (F. 240°, gelbe Nadeln aus A.); 5. *Jodmethylat,* F. 108°, hellgelbe Nadeln aus A.); 6. *Methylhydroxyd:* (F. 110°, glzd., weiſse Nadeln aus A. mittels W.). — *Derivate* des *β-Chrysidins,* 1. *Chlorhydrat,* (F. gegen 220°, gelbe Prismen aus W.); 2. *Platindoppelsalz,* $(C_{17}H_{11}N.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ (F. 245° unter Zers., hellgelbe, mkr. Nadeln aus verd. Salzsäure); 3. *Dichromat,* $(C_{17}H_{11}N)_2H_2Cr_2O_7 + 2H_2O$ (Z. gegen 200°, orangegelbe Nadeln aus h. W.); 4. *Quecksilberdoppelsalz* (F. 272, hellgelbe Nadeln aus verd. Salzsäure); 5. *Pikrat* (Z. 210—245°, gelbe, mikr. Nadeln aus A.); 6. *Jodmethylat,* $C_{17}H_{11}N.CH_3J$ (F. 237°, braune Nadeln aus A.); 7. *Methylhydroxyd,* (F. 133°, weiſse Nadeln aus A.); 8. *Chlormethylat* (seideglzd. Nadeln aus warmer verd. Salzsäure), aus dem Methylhydroxyd mittels Salzsäure. (A. **266**. 153—69. 23/9. [7/6.] Genf. Chem. Univ.-Lab.)

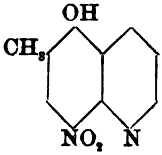
WACHTER.

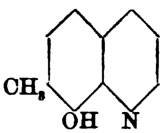
E. Nölting u. **E. Trautmann**: *Studien über die Derivate der Toluchinoline und des m-Xylochinolins.* Die Substitutionsprodd. des Chinolins sind gründlich studiert worden, nicht aber die Derivate der Toluchinoline und der Xylochinoline, von welchen Vff. Derivate des p- und o-Toluchinolins und des m-Xylochinolins darstellten. Die Toluchinoline werden nach der SKRAUP'schen Methode gewonnen, wobei bei genügend langem Erhitzen das ganze Toluidin in Chinolin umgewandelt wurde. Als Probe der Reinheit des Prod. wird eine kleine Menge mit KNO_2 behandelt und mit alk. Phenollsg. in Rk. gebracht. Das as-m-Xylochinolin wurde direkt mittels seines Acetylderivats dargestellt, welches dazu diente, das as-m-Xylidin von den isomeren Basen zu trennen. Verseifung und Umwandlung in Chinolin fanden dann zugleich statt, und verlief die Rk. weniger lebhaft, als bei Anwendung der freien Base. Die Nitrierung der Toluchinoline und des Xylochinolins geht leichter vor sich, als jene des Chinolins, von welch' letzterem man bei Einw. von 10 Teilen rauch. Schwefelsäure und einem Mol. Salpetersäure (65 bis 80 %) in der Kälte in theoretischer Ausbeute nur Mononitrochinoline erhält. A. *Nitrierung des p-Toluchinolins:* Bei der Nitrierung

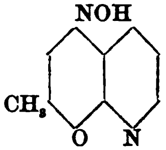


wurde als einziges Prod. das Ananitro-p-toluchinolin (F. 116—117°, hellgelbe Nadeln aus A., fast unl. in k. W., wl. in h. W., ll. in A. etc.; sehr schwache Base) gewonnen, dessen Salze gut krystallisieren und leicht durch W. zersetzt werden. Derivate des ana-Nitro-p-toluchinolins: 1. Jodmethylat, $C_9H_5N(CH_3)(NO_2)CH_3J$ (F. 189—190°, fast farbl., beim Erhitzen auf 100° gelb werdende Rhomboeder aus h. W. — 2. *Amidoderivat,* $C_9H_5N(CH_3)(NH_2)$ (F. 145°, schwach gelbl. Nadeln, ll. in h. W.; swl. in k. W.), bildet rote einsäurige und wenig gefärbte oder farbl. zweisäurige Salze, erhalten aus der Nitroverb. mittels Eisen und Essigsäure. — 3. *Acetoamidoderivat,* $C_9H_5N(CH_3)[NH(C_2H_3O)]$ (F. 160°, farbl. Nadeln aus sd. W.), mittels Eg. und etwas Essigsäureanhydrid. — 4. *Ana-oxy-p-toluchinolin,* $C_9H_5N(CH_3)(OH)$ (F. 230°, abgeplattete Nadeln leicht rosa gerötet, durch Sublimation farbl., unl. in k. W., swl. in sd. W., l. in A.), erhalten durch Diazotieren der Amidoverb., Kochen der Lsg. und Ausfällen mit Natriumacetat. Die Oxyverb. giebt mit Basen und Säuren gut krystallisierende Verbb. und verbindet sich mit Diazobenzolchlorid zu einem Oxyazoderivat (F. 176°, rote Nadeln aus A., l. in Alkali). — 5. *Nitroso-oxy-p-toluchinolin, (p-Toluchinolin-4-1-chinonoxim)* (I), $C_9H_4N(CH_3)O(NOH)$ (Z. über 200°, gelbe Blättchen aus A., wl. in sd. W., Bzl., Chlf.; zieml. ll. in Eg.), erhalten durch Einw. von $NaNO_2$ auf eine Lsg. des Oxychinolins in ziemlich konz. Salzsäure, giebt auf Eisenbeize ein gegen Seife und besonders gegen Licht beständiges, sehr lebhaftes, schönes Grün. — 6. *o-Nitro-ana-oxy-p-toluchinolin* (II), C_9H_4N

I


II


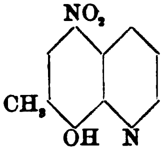
III


IV


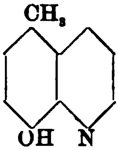
$(CH_3)(OH)(NO_2)$ (Z. über 200°, gelbbraune, glzd. Blätter aus Essigsäure oder A.), erhalten durch Oxydation obigen Oxims mit Ferricyankalium in h. verd. Natronlauge, giebt mit Säuren und Alkalien Salze. — 7. *o-Oxy-m-toluchinolin* (III), $C_9H_5N(CH_3)(OH)$ (F. 72—74°, farbl. Nadeln aus verd. A., mit Wasserdämpfen flüchtig, giebt mit Eisenchlorür grüne Färbung), erhalten aus Amido-o-kresolchlorhydrat mittels Glycerin, konz. Schwefelsäure und Pikrinsäure, färbt mit Kupferoxyd die BUNSEN'sche Flamme grün, so dafs die bei Ggw. von Kupferoxyd erhaltene grüne Flamme nicht immer mit Sicherheit die Ggw. von Chlor anzeigt; druckt auf gebeizter Baumwolle. — 8. *p-*

Nitroso-o-oxy-m-toluchinolin, (m-Toluchinolin-1-4-chinonoxim) (IV), $C_9H_4N(CH_3)O(NOH)$ (Z. gegen 200°, gelbe Nadeln aus A.,) giebt mit Säuren und Basen l. Salze, druckt nicht auf gebeizte Baumwolle, erhalten aus dem Oxychinolin (7) in essigsaurer Lsg. mittels $NaNO_2$. — 9. *Ana-nitro-o-oxy-m-toluchinolin* (V), $C_9H_4N(CH_3)(OH)(NO_2)$, (F. 192—193°, gelbe Nadeln durch Fällung der wss. Lsg. mit Essigsäure; rote Nadeln aus A.), erhalten durch Oxydation der alkal. Lsg. des Oxims mittels Ferricyankalium, giebt mit Säuren und Alkalien Salze, druckt auf Aluminiumbeize schön gelb, auf Eisenbeize braun. — 10. *o-Oxy-ana-methylchinolin* (VI.), $C_9H_5N(CH_3)(OH)$ (F. 122—

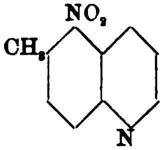
V



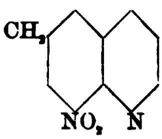
VI



VII

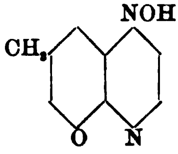


VIII

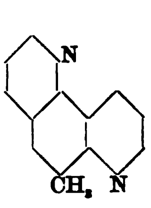


124°, farbl. Nadeln aus verd. A., wl. in W., l. in Säuren und Alkalien mit gelber Farbe), färbt auf Aluminiumbeize gelb, erhalten durch Erhitzen von Amido-p-kresol mit Glycerin, Schwefelsäure und Pikrinsäure. — 11. *Nitroso-o-oxy-ana-methylchinolin (Ana-methyl-1-2-chinolinchinonoxim)*, $C_9H_4N(CH_3)O(NOH)$, druckt auf Eisenbeize grün. — 12. *o-Oxy-m-nitro-ana-methylchinolin*, $C_9H_4N(CH_3)(OH)(NO_2)$ (F. 205—206°, gelbe Nadeln aus A.), erhalten aus dem Oxym mittels Ferricyankalium, druckt schön gelb auf Aluminiumbeize, braun auf Eisenbeize — 13. *Ana-nitro-p-toluchinolin* (VII), $C_9H_5N(CH_3)(NO_2)$ (F. 116—117°), erhalten aus Nitro-p-toluidin, $C_6H_3(CH_3)^1(NO_2)^3(NH_2)^4$ (F. 76°), mittels der Skraup'schen Rk. — 14. *o-Nitro-p-toluchinolin* (VIII), (gelbe Nadeln aus A.), erhalten aus dem Nitrotoluidin, $C_6H_3(CH_3)^1(NO_2)^3(NH_2)^4$ (F. 114°) mittels der Skraup'schen Rk. am besten unter Anwendung von Pikrinsäure statt Nitrobenzol, verbindet sich nicht mit Jodmethyl. — 15. *o-Amido-p-toluchinolin*, $C_9H_5N(CH_3)(NH_2)$ (F. 62—64°, weiße Nadeln, ll. in A. etc., sublimiert), erhalten aus dem Nitrokörper mittels Schwefelwasserstoff in alkoh., ammoniakalischer Lsg., giebt ein zieml. wl. Chlorhydrat (orangegelbe Nadeln). — 16. *Acetyl-o-amido-p-toluchinolin*, $C_9H_5N(CH_3)(NH_2)(COCH_3)$ (F. 91—92°, Blätter aus sd. W., l. in A.), erhalten mittels Essigsäure und Essigsäureanhydrid, giebt mit Säuren gut krystallisierende, farbl. Salze. —17. *o-Oxy-p-toluchinolin*, erhalten durch Diazotieren von o-Amido-p-toluchinolin etc., identisch mit dem von Fischer und Wittmack und Herzfeld aus der Toluchinolinsulfonsäure gewonnenen Derivate. — 18. *Nitrosooxy-p-toluchinolin (p-Toluchinolinchinon-1-4-oxim)*, $C_9H_4N(CH_3)O(NOH)$ (Z. über 200°, braune Lamellen, swl.), färbt Beizen nicht u. besitzt wahrscheinlich die Konstitution (IX). — 19. o-Amido-chloro-p-toluchinolin, $C_9H_4NCl(CH_3)(NH_2)$ (F. 129—130°, strohgelbe, Nadeln aus A., swl. in W.), erhalten als Nebenprod. bei der Reduktion des Nitrotoluchinolins mit Sn und HCl, giebt sehr gut krystallisierende, durch W. zersetzbare, orangerote, einsäurige Salze. — 20. Acetyl-o-amidochloro-p-toluchinolin, $C_9H_4NCl(CH_3)(NHCOCH_3)$ (F. 136—137°, weiße Nadeln aus W. oder A.) mittels Essigsäure und Essigsäureanhydrid.

IX



B. Die Nitrierung von *o-Toluchinolin*, durch eine Mischung von Salpetersäure (D. 1,39) und konz. Schwefelsäure geht leicht von statten und führt zu ana-Nitro-o-toluchinolin, $C_9H_5N(CH_3)(NO_2)$ (F. 93°, gelbe Nadeln aus A., fast unl. in k. W.) synthetisch auch aus Nitrotoluidin, $C_6H_3(CH_3)^1(NO_2)^4(NH_2)^6$ (F. 107°), gewonnen. Derivate: 1. *Ana-amido-o-toluchinolin*, $C_9H_5N(CH_3)(NH_2)$ (F. 143°, gelbe Nadeln aus verd. A. oder W.), erhalten aus der Nitroverb. mittels Eisen und Essigsäure, giebt beim Erhitzen mit Glycerin, Schwefelsäure und Pikrinsäure das *Methylphenanthrolin* (F. 95—



96°, weiße Krystalle aus Lg.) — 2. *Acet-ana-amido-o-toluchinolin*, $C_9H_5N(CH_3)(NHCOCH_3)$ (F. 187°, Nadeln aus A. u. W.), bildet farbl. Salze. — 3. *Ana-oxy-o-toluchinolin*, $C_9H_5N(CH_3)(OH)$ (F. 262—263°, schwärzt sich beim langsamen Erhitzen bei 240°, weiße Nadeln aus A.), erhalten aus dem Amidoderivat durch Diazotierens tc., identisch mit dem von HERZFELD (B. **17**. 905. 1550) und den Farbwerken Höchst durch Umwandlung von o-Toluidinsulfosäure in Chinolin und Schmelzen mit Alkali dargestellten, verbindet sich mit Diazobenzolchlorid zu dem Oxyazoderivat (F. 138—139°, rote Nadeln aus A., unl. in W., l. in wss. Alkalien). — 4. *Nitroso-ana-oxy-o-toluchinolin (o-Toluchinolin-4-3-chinonoxim)*, $C_9H_4N(CH_3)(NOH)O$ (Z. über 200°, gelbbraune Blätter, l. in A. etc.; wl. in W.), erhalten aus einer Eg.-Lsg. des Oxytoluchinolins mittels $NaNO_2$, färbt die mit Eisen gebeizte Faser grün. — 5. p-Nitro-ana-oxy-o-toluchinolin, $C_9H_4N(CH_3)(OH)(NO_2)$ (F. 181—182°, orangefarbene Nadeln aus A.), durch Oxydation des Oxims mittels Ferricyankalium in alkal. Lsg. — 6. *Ana-azo-o-toluchinolin*, $C_9H_5N(CH_3)N{=}NC_9H_5N(CH_3)$ (F. 260°, orangefarbene Nadeln aus Eg., unl. in sd. W., swl. in A., Bzl., Chlf.), erhalten als Nebenprod. bei der Reduktion von Nitro-o-toluchinolin mit Eisen und Salzsäure. — 7. *Azoxy-o-toluchinolin*, $C_9H_5N(CH_3)\underset{\diagdown O \diagup}{N{-}N}C_9H_5N(CH)_3$ (F. 201°, gelbe Nädelchen aus A., unl. in W.), erhalten als Nebenprod. aus Nitro-o-toluchinolin mittels Eisen und Salzsäure.

C. *m-Xylochinolin* wird durch eine Mischung von HNO_3 (D. 1,39) und konz. H_2SO_4 leicht zu ana-Nitro-m-xylochinolin, $C_9H_4N(CH_3)_2NO_2$ (F. 107—108°, gelbe Nadeln aus A., swl. in h. W.), nitriert. Derivate desselben: 1. *Ana-amido-m-xylochinolin*, $C_9H_4N(CH_3)_2(NH_2)$, (F. 91°, gelbe Nadeln aus verd. A., wl. in h. W.), erhalten aus der Nitroverb. durch Eisen und Essigsäure, giebt rote, einsäurige und farbl. zweisäurige Salze. — 2. *Acetyl-ana-amido-xylochinolin*, $C_9H_4N(CH_3)_2(NHCOCH_3)$ (F. 201°, weiße Nadeln aus sd. W., ll. in A.), mittels Eg. und Essigsäureanhydrid, bildet mit Säuren farbl. Salze. — 3. *Ana-oxy-m-xylochinolin*, $C_9H_4N(CH_3)_2(OH)$ (F. 197—198°, weiße Tafeln aus Chf., ll. in A., wl. in Bzl., Chlf.), aus dem Amidoderiv. durch Lösen in Salzsäure und Behandeln mit $NaNO_2$, bildet mit Säuren und Basen Salze. (Mulh. 1891. 285—324. Juli [28/1.].) WACHTER.

F. Marino Zuco, *Neues Alkaloid aus Chrysanthemum cinerariäfolium*. Die Blütenköpfe dieser Pflanze kommen als persiches Insektenpulver in den Handel. Vf. hat daraus ein neues Alkaloid dargestellt, das *Chrysanthemin* (**90**. II. 561. **91**. I. 668), dessen Eigenschaften und Rkk. nunmehr ausführlicher beschrieben werden. Die Formel des Platinats der Base ist $C_{14}H_{28}N_2O_3PtCl_6$, woraus für die Base selbst $C_{14}H_{28}N_2O_3$ folgt. Behandelt man Chrysanthemin mit Jodmethyl in geschlossenem Rohre, so erhält man ein neues Alkaloid, dessen Platinsalz die Zus. $C_{16}H_{34}N_2O_3PtCl_6$ hat. Bei Einw. von Oxydationsmitteln auf Chrysanthemin entsteht *Oxychrysanthemin*, das man zunächst in Form eines Sirups erhält, der im Vakuum in eine zerfließliche Krystallmasse übergeht. Das Oxychrysanthemin ist eine zweisäurige Base, wie das Chrysanthemin, und bildet ein Monochlor- und Dichlorhydrat. Die Zus. des ersteren ist $C_{14}H_{27}N_2O_4Cl$, und die Zus. des Oxychrysanthemins selbst daher $C_{14}H_{26}N_2O_4$. Beim Kochen mit konz. Kali zerfällt das Chrysanthemin, wie schon früher (**91**. I. 668) mitgeteilt, in Trimethylamin, γ-Oxybuttersäure, Hexahydropyridincarbonsäure, Wasserstoff und K-Carbonat: $C_{14}H_{28}N_2O_3 + 4KOH + H_2O = C_6H_{10}NO_2K + C_4H_7O_3K$ $N(CH_3)_3 + K_2CO_3 + 4H_2$. Wendet man statt der konz. Kalilsg. eine verdünntere an, so verläuft die Zers. nach: $C_{14}H_{28}N_2O_3 + KOH = C_{11}H_{20}NO_4K + N(CH_3)_3$. Das Goldsalz des neuen Prod. hat die Zus. $C_{11}H_{21}NO_4AuCl_4$. In ähnlicher Weise,

wie sich Chrysanthemin gegen Kali verhält, verhält sich auch Oxychrysanthemin, nur daſs man hier statt der γ-Oxybuttersäure direkt Bernsteinsäure erhält: $C_{14}H_{25}N_2O_4K + 4KOH + H_2O = C_6H_{10}NO_2K + C_4H_4O_4K_2 + K_2CO_3 + N(CH_3)_3 + 4H_2O$. Beim Kochen mit konz. Säuren bleibt Chrysanthemin unverändert. Durch Einw. von W. bei höherer Temperatur zerfällt Chrysanthemin in Amylglykol, Hexahydropyridincarbonsäure, Dioxyamylpiperidin und Trimethylamin. Als konstantes Prod. tritt bei der Zers. des Chrysanthemins Hexahydropyridincarbonsäure, $C_5H_{10}N.COOH$, auf, und man muſs daher dasselbe als Derivat dieser Säure ansehen. Die Formel kann daher als $C_5H_9N.COOH.C_8H_{18}ON$ oder besser als $C_5H_8N.COO.C_8H_{19}ON$ aufgefaſst werden.

Mit Rücksicht darauf, daſs der Stickstoff derselben Gruppe in dieser Formel als Trimethylamin austritt, und daſs beim Übergange von Chrysanthemin in Oxychrysanthemin zwei H-Atome durch ein O-Atom ersetzt werden, erhält man dann für Chrysanthemin (I) und für Oxychrysanthemin (II) die folgenden Formeln:

I

$$C_5H_9N.COO - C_4H_7\left\langle\begin{matrix}CH_2OH\\N(CH_3)_3\end{matrix}\right.$$

II

$$C_5H_8N.COO - C_4H_7\left\langle\begin{matrix}COOH\\N(CH_3)_3\end{matrix}\right.$$

(Gz. **21**. 516—54. 20/8. Rom.) SACHSSE.

Ed. Lippmann, *Über die Darstellung der Homologen des Chinins.* Durch Behandeln der Jodmethylverb. des Chinins mit Kalilauge oder Barytw. wird Methylchinin gewonnen. Jedoch ist die Umwandlung eine sehr unvollkommene, und es erschien zweckmäſsiger, statt des Jodids die mehr labile Base, das Methylchinidiumhydroxyd, für die Umlagerung zu benutzen. Durch Entjodung mittels Silberoxyd wurde die Base bereitet, aus der Lsg. durch verd. H_2SO_4 das in Nadeln krystallisierende in W. wl. Sulfat gefällt und dies mit überschüssiger Natronlauge unter Druck auf 140° erwärmt. Die umgewandelte Base, das *Methylchinin*, $C_{20}H_{23}(CH_3)N_2O_2$, wurde durch Ae. ausgeschüttelt und durch Darst. und Analyse des Platindoppelsalzes identifiziert. (MCh. **12**. 512—14. [16/7*.] Wien.) BODLÄNDER.

O. Hesse, *Über das Verhalten des Cupreïns und Chinins zu Jodmethyl.* Das *Cupreïn* verhält sich nach Vf. (A. **230**. 65) zu Chinin, wie das gewöhnliche Phenol zu dessen Methyläther. Dasselbe wird nach GRIMAUX u. ARNAUD (**91**. I. 978) beim Behandeln mit 1 At. Natrium in methylalkoh. Lsg. und mit überschüssigem Jodmethyl in Chininmono- und dimethyljodid übergeführt und soll ferner mittels Chlormethyl (statt Jodmethyl) in Chinin selbst übergehen. Da letztere Angabe beanstandet wurde, unterwarf Vf. auch die erstere einer Prüfung, wobei folgende Resultate erhalten wurden: 1. *Chinin* liefert a. beim Kochen mit Jodmethyl (6 Mol.-Gew.) in Methylalkohol nur *Chininmonomethyljodid*, $C_{20}H_{24}N_2O_2.CH_3J + H_2O$ (farbl. glasglzd. Nadeln; CLAUS und MALLMANN); b. bei Zusatz von 1 At. Natrium (als NaOH oder CH_3ONa) zu derselben Mischung *Dimethyljodid*, $C_{20}H_{24}N_2O_2.2CH_3J + 3H_2O$ (F. 158—162°, gelbe Tafeln aus h. W.; in Übereinstimmung mit GRIMAUX u. ARNAUD; CLAUS u. MALLMANN), giebt mit Chlorsilber das Chlorid (seideglzd., blaſsgelbe Nadeln), dieses mit Fe_2Cl_6 das Chinindimethyleisenchlorid (eigelber, krystallin. Nd.). 2. *Cupreïn* liefert: a. in methylalkoh. Lsg. mit überschüssigem Jodmethyl Cupreïnmonomethyljodid, beim längeren Erhitzen (80—100° Rohr) Cupreïndimethyljodid, $C_{19}H_{22}N_2O_2 \cdot 2CH_3J + 3H_2O$ (F. gegen 210° unter Zers.; schwärzt sich gegen 190°, prismatische Krystalle, zieml. ll. in h. W.) Das aus letzterem gewonnene Chlorid (blaſsgelbe Nadeln, zieml. ll. in W. und A.) giebt mit Fe_2Cl_6 keine Fällung; b. mit 6 Mol. Jodmethyl bei Zusatz von 1 At. Natrium (als konz. Natronlauge oder CH_3ONa)

bei 60—100° (Rohr) zunächst Cupreïnmonomethyljodid, dann Chinindimethyljodid. Diese Überführung verläuft nicht so glatt, wie GRIMAUX u. ARNAUD angeben, und wird hierbei kaum mehr als $^1/_3$ oder die Hälfte des Cupreïns in Chininverbb. übergeführt. Vf. vermutet, daſs diese Forscher ein durch Chinin verunreinigtes Cupreïn verarbeiteten, da bei Anwendung einer Mischung von 1 Mol. Cupreïn und 1 Mol. Chinin die Bildung von Chinindimethyljodid leicht und glatt von statten geht. Die Entstehung des letzteren wird durch den Überschuſs von Jodmethyl bedingt, und erhält man z. B. bei Anwendung von nur 1 Mol. CH_3J gar keine Chininverb. (A. **266**. 240—45. 23/9.) WACHTER.

O. Hesse, *Über Isocinchonin.* Wie früher (**90.** II. 1010) mitgeteilt, ist das von JUNGFLEISCH u. LEGER erhaltene Cinchonigin mit dem Isocinchonin (vom Vf. aus Cinchoninsulfat mittels konz. Schwefelsäure erhalten) identisch. Das Isocinchonin enthielt kein Cinchonilin; letzteres wurde auch nicht in dem nach Behandlung von 10 g Cinchoninsulfat mit 80 g konz. Schwefelsäure in Ä. l. Teil gefunden, welcher im wesentlichen aus Isocinchonin und einer amorphen Base bestand. Das käufliche Cinchoninsulfat scheint hin und wieder aus *zwei isomeren Alkaloiden* zu bestehen, von denen das eine *Isocinchonin*, das andere *Cinchonilin* liefert, und könnte man bei Verfolgung der Bildung des letzteren des natürlichen Isomeren des Cinchonins selbst habhaft werden. Infolge der Eigenschaft, daſs Cinchonilin aus Ä. sehr gut krystallisiert (JUNGFLEISCH u. LEGER) ist die Reinigung des Isocinchonins mittels Ä. aufzugeben. Neutralisiert man den in Ä. ll. Teil mit verd. Salzsäure und reinigt das sich abscheidende Chlorhydrat durch Umkrystallisieren aus möglichst wenig h. W., so ist das Cinchonilin in der ersten Mutterlauge zu suchen. (A. **266**. 245—48. 23/9.) WACHTER.

Ernst Rösing, *Oxydation von Eiweiſs in Gegenwart von Schwefel.* Bei Verss. die ursprünglich zu anderen Zwecken gemacht waren, und bei denen man Kaninchen und Hunden gröſsere Mengen einer kolierten und sterilisierten Emulsion von reinem, Schwefel subkutan injiziert hatte, zeigten sich eigentümliche Erscheinungen, die auf eine Schwefelwasserstoffvergiftung hinzudeuten schienen. Ein Vers. extra corpus sollte entscheiden, ob eine Bildung von H_2S unter diesen Umständen wirklich möglich sei. Frisch defibriniertes Tierblut wurde in bestimmten Verhältnissen mit der Schwefelemulsion gemischt und bei Zimmertemperatur ein Strom reiner Luft hindurch getrieben, wobei deutlich H_2S-Entwickelung eintrat. Auch bei Verdünnung des Blutes auf das Zehnfache seines Volums mit physiologischer NaCl-Lsg., oder auch mit W., war H_2S-Bildung noch nachweisbar. Ohne Einfluſs blieb dabei, ob CO_2, H oder reine atmosphärische Luft hindurch geleitet wurde. War dagegen das Blut vorher gekocht, so trat, wenn dasselbe, vorher abgekühlt, mit Schwefelemulsion gemischt wurde, H_2S-Entwickelung nicht mehr auf. Gehemmt wurde die Bildung ferner durch Zusatz von KCl oder NaCl bis zu bestimmten hohen Konzentrationen und von Ferricyankalium. Auch mit Eiereiweiſs erfolgt H_2S-Bildung, wobei Vf. auf die ähnlichen Beobachtungen DE REY-PAILHADE's (**90.** I. 682) verweist.

Wie ist nun diese H_2S-Entwickelung zu erklären? Man könnte annehmen, daſs in das Eiweiſsmolekül Schwefel ein- und dafür Wasserstoff austräte, der sich dann mit dem übrigen Schwefel zu H_2S verbände. Ein solcher Vorgang war indes wenig wahrscheinlich und auch der Prüfung nicht recht zugänglich. Eine andere Annahme war, daſs das Eiweiſs sich durch Aufnahme eines Hydroxyls aus dem W. oxydiere, indem das Hydroxyl an Stelle eines austretenden H-Atoms trete, und daſs dieses H-Atom mit dem restierenden H-Atome des W. und dem S zu H_2S sich vereinige. Bei den zur Prüfung dieser Vorstellung ausgeführten Verss. wurde die Mischung von

Eiweifs oder eiweifshaltiger Substanz mit Schwefel, falls nicht schon bei Zimmertemperatur H_2S erkennbar war, im Wasserbade auf 37° und, wenn nötig, auch zum Kochen erwärmt, da im allgemeinen mit Zunahme der Temperatur auch die H_2S-Bildung zunimmt. Vorheriges Abkochen hebt jedoch die Bildung von H_2S gänzlich auf. Die Menge des H_2S erscheint übrigens durchaus nicht bei allem Material gleich, und die Bildung desselben hat auch bald ein Ende und geht nicht bis ins Unendliche fort, wie es nach DE REY-PAILHADE's Vergleich des Philothions mit der Diastase erscheinen könnte. Stellt man einen Kolben mit Schwefeleiweifsmischung, um Fäulnis zu verhüten, in einen kühlen Raum und verschliefst mit einem losen Baumwollenpropfen, so findet zunächst eine starke H_2S-Entwickelung statt, die aber immer schwächer wird und nach ca. 2 Tagen ganz aufhört. Dabei handelt es sich nicht um ein einfaches Verderben des angewandten Eiweifses, denn in einer zweiten Flasche zur Kontrolle ohne Schwefelzusatz aufgestelltes Eiweifs giebt am zweiten Tage, auf Zusatz von S, starke H_2S-Rk., um dann nach weiteren zwei Tagen ebenfalls erschöpft zu sein. Antiseptika, falls sie nicht in einer das Eiweifs selbst stark verändernden Konzentration angewandt werden, heben die Bildung von H_2S nicht auf.

Wasser ist für diesen Vorgang unentbehrlich, trockenes Eiweifs mit S verrieben entwickelt keinen H_2S, auch neutrale Salze, welche die Wassermoleküle festhalten können, verhindern die Entwickelung. Nach vorgängiger Hydroxylierung des Eiweifses durch Ferricyankalium, Permanganat oder Jodlsg. findet dieselbe nicht mehr statt. Eine Hydroxylierung des Eiweifses findet auch beim Kochen desselben statt, wie man daraus schliefsen mufs, dafs gekochtes Eiweifs Ferricyankalium nicht mehr in Ferrocyankalium umwandelt. Alle diese Ergebnisse stehen mit der oben gemachten Annahme im Einklang und lassen sich in folgenden Satz zusammenfassen: Gewisse, bisher noch nicht näher zu bezeichnende Eiweifsarten haben das Vermögen, sich bei Gegenwart von W. auf Kosten desselben zu hydroxylieren. Die Hydroxylierung wird, abgesehen von der Temperatur, beeinflufst durch die Anwesenheit von S., der dabei zum Teil in H_2S übergeführt wird.

Eine Stütze mufste diese Auffassung finden, wenn sich bei der Hydroxylierung von ihrer Konstitution nach bekannten Verbb. ebenfalls H_2S bei Gegenwart von S bilden konnte. Von den in dieser Richtung angestellten Verss. ergaben die folgenden die eindeutigsten Resultate. Benzaldehyd wurde mit S gemischt und zur Beschleunigung der Oxydation dem Lichte ausgesetzt. Nach kurzer Zeit war H_2S-Bildung bemerkbar. Analoges wurde bei der Umwandlung des Acetaldehyds beobachtet.

Auch andere Eiweifsarten zeigen die H_2S-Entwickelung, wie Vf. an den Organen eines entbluteten Kaninchens darthut, indes nicht alle. Hornspäne und Menschenhaare geben, in der bekannten Weise geprüft, keinen H_2S, obwohl doch Hornspäne bekanntlich bei längerem Kochen mit W. schon spontan H_2S entwickeln. Ganz wirkungslos verhielten sich ferner α- und β-Glutin, sowie in Glycerin konserviertes Fibrin, bei Milch wurde nur hier und da H_2S-Entwickelung beobachtet. Wirkungslos verhielten sich ferner die durch die Verdauung erzeugte Hemialbumose und Pepton. Dagegen fiel es auf, dafs bereits gekochtes, also wirkungsloses Eiweifs, beim Digerieren mit Magensaft wieder H_2S bildete. Die Eiweifskörper des Pflanzenreichs scheinen zum gröfsten Teile bei Gegenwart von S nicht oxydiert zu werden. (Diss. Rostock. Sep. v. Vf. 1—32.) SACHSSE.

Max Bamberger, *Zur Kenntnis der Überwallungsharze.* Das *Überwallungsharz der Schwarzföhre* (PINUS LARICIO POIR.) schm. bei etwa 100°, ist ll. in A., Ä., Methylalkohol, Eg., Amylalkohol, Aceton, zum Teil l. in Bzl., Chlf., CS_2, Terpentinöl, fast unl. in PAe. Unter dem vereinten Einflufs von Licht und Luft wird das gelbliche Harz rot und später lichtbräunlich. Es hat die Säurezahl 116,6, die Jodzahl 51,9 und

die Methylzahl 49,6—50,9, resp. 54,1—54,8 bei einem Prod. anderer Herkunft. Durch W. lassen sich aus dem Harz zwei krystallisierte Prodd. auskochen, von denen eines in 95%igen A. unl. ist; dasselbe hat F. 195° und erwies sich in Zus. und allen Eigenschaften als *Kaffeesäure*, $C_9H_8O_4$. Ihr Diacetyläther, $C_9H_6(C_2H_3O)_2O_4$, hat F. 189°; durch Natriumamalgam wird sie in die bei 139° schm. *Hydrokaffeesäure*, $C_9H_{10}O_4$ verwandelt, deren Identität mit dem von HLASIWETZ dargestellten Prod. durch eine von HOCKAUF ausgeführte krystallographische Untersuchung sichergestellt wurde. Der in A. l. Teil des durch das Auskochen des Harzes mit W. erhaltenen Produktes hat F. 169° und auch sonst alle Eigenschaften der *Ferulasäure*, $C_{10}H_{10}O_4$; die Ausbeute an ihr betrug 1%, die an Kaffeesäure 4% des angewandten Harzes. — Aus dem Harze, welches eine sehr starke Phlorogluciurk. giebt, konnte eine kleine Menge Vanillin isoliert werden. Der Nachweis von Abiëtinsäure gelang nicht. Als Prodd. der Einw. von schmelzendem Kali auf das ausgekochte Harz wurden *Brenzkatechin* und *Protokatechusäure* erhalten.

Das *Überwallungsharz der Fichte* (Picea vulgaris) hat die Jodzahl 61,2, die Säurezahl 125—127,7 und die Methylzahl 33—34,9. Auch dieses Harz giebt an sd. W. einen darin l. krystallinischen Körper ab, der sich durch F. 204°, die Zus. und die Eigenschaften als *Paracumarsäure*, $C_6H_4{<}{CH:CH.CO_2H \atop OH}$, auswies. Die Säure, von der 2% des angewandten Harzes gewonnen wurden, wurde durch Natriumamalgam in die bei 128° schm. *Hydroparacumarsäure*, $C_9H_{10}O_3$, verwandelt. Ferulasäure oder Abiëtinsäure konnten bisher in dem Harze nicht sicher nachgewiesen werden, wohl aber wurde *Vanillin* in kleinen Mengen isoliert. Durch Schmelzen mit Kali wurden aus dem Harz *Brenzkatechin*, *Protokatechusäure* und *p-Oxybenzoësäure*, F. 210°, erhalten. (MCh. **12**. 441—63. [16/7*.] Wien. Techn. Hochschule.) BODLÄNDER.

A. Oglialoro u. **O. Forte**, *Einwirkung von Jodwasserstoff und rotem Phosphor auf Pikrotoxidhydrat.* Das Hydrat des Pikrotoxids wurde durch Einw. von Kali auf Pikrotoxin und Umkrystallisieren aus W. dargestellt, es schm. bei 246—247° und hatte die Zus. $C_{15}H_{18}O_7$. Durch Einw. von HJ und rotem P erhält man daraus eine bei 134° schm. Substanz, die in weißen, glänzenden Nädelchen krystallisiert und sich in A. leicht, in W. wenig l. Dieselbe reagiert sauer, l. sich in Alkalien und hat die Zus. $C_{15}H_{18}O_4$. Vff. bezeichnen sie als *Pikrotoxinsäure.* Das Silbersalz, $C_{15}H_{17}AgO_4$, wird durch Fällung des neutralen Ammoniaksalzes der Säure mit Silbernitrat als weißer, krystallinischer Nd. erhalten, der am Lichte wenig veränderlich ist. (Gz. **21**. II. 213—15. 1/9. Neapel. Lab. d. Univ.) SACHSSE.

Physiologische Chemie.

G. Lechartier, *Mineralbestandteile des Topinambur.* Das Versuchsfeld wurde in vier Parzellen geteilt, von denen I ohne Düngung blieb, II Superphosphat oder Praecipitat, III Chlorkalium, IV. das Gemenge beider Dünger erhielt. N-haltige Düngung wurde überhaupt nicht gegeben, die Verss. wurden fünf Jahre lang fortgesetzt und jedes Jahr Topinambur gebaut. Das Mittel der fünf Ernten an Knollen betrug pro ha in kg:

I	II	III	IV
14 312	13 559	26 508	27 978

Die Phosphorsäure ergab also nicht mehr als ungedüngt, dagegen war der Erfolg des Chlorkaliums hervorragend, und der Boden enthielt also eine Reserve an Phosphorsäure, während er an disponiblem Kali Mangel hatte. Die Knollen, Blätter und Stengel wurden gesondert analysiert. Die folgende Tabelle giebt in Grammen die Mittelzahlen pro kg Trockensubstanz von drei Ernten:

	SiO_2	P_2O_5	CaO	MgO	K_2O
Ohne Düngung:					
Knollen	2,44	5,25	2,04	1,31	14,11
Blätter	46,13	4,13	52,30	20,17	13,02
Stengel	2,75	1,80	7,98	5,13	1,84
Phosphorsäure:					
Knollen	2,38	5,26	1,72	1,47	18,73
Blätter	59,80	5,57	54,90	19,48	15,40
Stengel	2,73	2,02	8,01	4,59	1,46
Chlorkalium:					
Knollen	3,13	4,67	1,98	1,39	22,11
Blätter	56,17	2,44	54,87	18,30	10,48
Stengel	1,89	0,71	9,32	5,20	4,25
Phosphor u. Chlork.:					
Knollen	2,29	5,88	2,07	1,39	21,62
Blätter	47,41	3,26	55,37	18,17	11,70
Stengel	2,24	1,13	9,20	4,97	3,30

Die Knollen unterscheiden sich von den Blättern durch einen sehr geringen Gehalt an SiO_2, CaO und MgO und großen Gehalt an K_2O. Sämtliche Organe können sehr verschiedene Mengen von Mineralbestandteilen enthalten. Konstante Verhältnisse zwischen Phosphorsäure und Kali sind nicht vorhanden. Die Veränderungen, welche man in der Zus. einer Pflanze im Augenblicke der Ernte beobachtet, lassen sich auf ,Witterung und Düngung zurückführen, wie Vf. noch durch einen Vergleich der Ergebnisse der einzelnen Jahre oder der Ergebnisse verschiedener Parzellen eines Jahres darzuthun sucht. (Cr. **113**. 423—27. [5/10*.].) Sachsse.

G. Lechartier, *Veränderung in der Zusammensetzung des Topinambur in verschiedenen Vegetationsperioden.* Vf. hat grüne und gelbe oder schwarz gewordene Blätter der Pflanze, die im September gesammelt waren, und Blätter, die erst im Dezember gesammelt waren, analysiert und zieht daraus Schlüsse auf die Wanderung der Nährstoffe aus den unteren Blättern in die oberen und in die Blüte. (Cr. **113**. 451—54. [12*/10.].) Sachsse.

Guido Goldschmiedt u. **R. Jahoda**, *Über die in den Blumenblättern von Gentiana verna enthaltenen Substanzen.* 1000 g der lufttrockenen Blumenblätter wurden mit A. extrahiert, und die alkoh. Lsg. wurde eingedampft. Durch W. liefs sich aus dem Extrakt der nicht isolierte Farbstoff und ein Gemenge von Glukose und Fruktose, das nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, ausziehen, während 20 g einer bröcklichen M. ungelöst blieben. Diese konnte durch wiederholte fraktionierte Krystallisation aus A. in 3 Substanzen zerlegt werden. Das Hauptprod. hat F. 215—219 und die der Formel $C_{10}H_{16}O$ entsprechende Zus.; die Formel mufs aber nach den Ergebnissen der kryoskopischen Untersuchung verdreifacht werden, ist also $C_{30}H_{48}O_3$. Die Substanz ist zl. in k., l. in h. A., wl. in Ä. und Bzl., in Alkalien selbst beim Kochen unl.; sie enthält keine Aldehyd- oder Ketongruppe, kein Methoxyl, aber 3 Hydroxyle, da ein amorphes, in A. ll. Triacetylderivat, $C_{30}H_{45}(C_2H_3O)_3$ F. 175—180°, daraus gewonnen werden konnte. Durch Chromsäure in Eg.-Lsg. wurde eine Säure vom F. 127° aus dem *Gentiol* genannten Körper erhalten, rauchende HNO_3 verwandelt ihn in einen in W. unl., in Natriumcarbonatlsg. l. Nitrokörper. Durch Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoffstrome entsteht ein grünliches, ziemlich dünnflüssiges Öl von teerartigem Geruch und K_{22}. 210°, welches sauerstofffrei ist.

Neben dem Gentiol ist noch eine krystallinische Substanz in dem in W. unl. Teile des Extraktes enthalten. Sie krystallisiert in schönen, weifsen Krystallblättchen vom F. 115—117°, ist l. in A., Ä., Bzl. und hat die Formel $C_{88}H_{64}O_{8}$, welche auch durch kryoskopische Bestimmung mit Phenol als Lösungsmittel bestätigt wurde. Methoxyle enthält auch dieser Körper nicht. — Der dritte in W. unl. Körper ist ein nicht krystallinisches Pulver vom F. 240°, von welchem nur äufserst geringe Mengen vorhanden waren. (MCh. **12**. 479—85. [16/7*.] Wien. Hochschule für Bodenkultur.)

BODLÄNDER.

N. Passerini, *Untersuchung über die Kichererbse.* Vf. fand in den bei 105° getrockneten Teilen

	N-haltige	Fett	Cellulose	Kohlehydrate	Asche
Samen	29,409	5,805	3,842	57,810	3,134
Stengel	6,351	1,834	34,957	49,049	7,809
Blätter	14,213	4,112	13,926	58,918	8,830

Die Reinasche enthielt: Samen I, Stengel II. Blätter III.

	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_8	P_2O_5	SO_8	SiO_2	Cl
I	24,60	1,28	4,45	19,98	2,42	39,56	3,38	0,70	2,85
II	48,38	0,45	23,55	4,37	2,13	5,29	5,79	6,21	3,78
III	29,58	0,86	40,63	3,33	3,01	5,96	4,43	11,30	1,85

In 1000 Teilen lufttrockener Substanz hat man:

	Wasser	Organ. Subst.	Stickstoff	Reinasche
Samen	141,91	829,83	35,96	28,26
Stengel	101,03	828,77	9,13	70,20
Blätter	134,02	789,51	19,69	76,47

Aufserdem konnten in der Asche noch Spuren von Bor, Lithium (kein Rb oder Cs) und Kupfer nachgewiesen werden. (Staz. **21**. 20—30. Juli.) SACHSSE.

R. H. Chittenden u. Ralph Goodwin, *Myosinpeptone.* Wenn aus Muskeln bereitetes Myosin mit alkal. Pankreassafte verdaut wird, so bleibt eine beträchtliche Menge einer Substanz zurück. Die Lsg. enthält fast nur Peptone und krystallinische Prodd., da die anfangs aus dem Myosin entstehenden Myosinosen schnell durch Trypsin in Peptone umgewandelt werden. Die von den Vff. mitgeteilten Verss. hatten den Zweck, die Beschaffenheit und die Zus. der Myosinpeptone und des neben ihnen gebildeten Rückstandes zu erforschen. Die für den letzteren gewonnenen analytischen Mittelzahlen sind: 57,48 C, 7,67 H, 13,94 N, 1,32 S, 19,59 O.

Auffallend ist die hohe Kohlenstoff- und die niedere Stickstoffzahl. Myosin selbst enthält 52,79°/₀ C und 16,86°/₀ N. Die Substanz zeigt dieselben Rkk. wie alle anderen Proteïde, sie ist nur dadurch ausgezeichnet, dafs sie weder durch Pepsin-, noch durch Trypsin verdaut wird. Das Filtrat von dieser unl. Substanz enthält nur wenig durch Ammonsulfat fällbare Myosinosen, dagegen bedeutende Mengen von Leucin und Tyrosin und von Peptonen. Um die Zus. dieser Myosinpeptone mit der des Myosins und der Myosinosen vergleichen zu können, werden in der folgenden Tabelle die Zahlen für diese aus der Unters. von KÜHNE u. CHITTENDEN entnommen und darüber gesetzt:

	C	H	N	S	O
Myosin	52,79	7,12	16,86	1,26	21,97
Protomyosinose	52,43	7,17	16,92	1,32	22,16
Deuteromyosinose	50,79	7,42	17,00	1,22	23,39
Myosinpepton	49,26	6,87	16,62	1,16	26,09

Das Auffallendste ist der geringe C-Gehalt der Peptone. Der Vergleich mit den Zahlen des Myosins und der Myosinosen zeigt deutlich, dafs die Peptone aus der Deutero myosinose durch Hydratation entstehen. Die Myosinpeptone unterscheiden sich durch ihre Rkk. nicht wesentlich von den übrigen Peptonen und sind wie diese ausgezeichnet durch ihre Nichtfällbarkeit durch die gewöhnlichen Fällungsmittel. (The Journ. of Physiol. **12**. 1. 34. CPh. **5**. 345—48. 26/9.) SACHSSE.

Pio Marfori, *Über die künstliche Darstellung einer resorbierbaren Eisenalbuminverbindung.* Die von BUNGE Hämatogen genannte Eisenverb. im Eidotter, in welcher das Fe in resorbierbarer Form vorhanden zu sein scheint, ist dadurch charakterisiert, dafs in der NH_3.-Lsg. derselben $(NH_4)_2$ S keine Schwarzfärbung hervorruft. Aus diesem Verhalten kann man ersehen, ob alles in einer Eiweifslsg. enthaltene Fe in dieser Form vorhanden sei, und die Rk. bildete auch den Ausgangspunkt für die Darst. einer solchen Verb. Eiweifs wird mit Kalilauge geschüttelt, aus der gelblichen M. das überschüssige Kali mit etwas dest. W. abgespült, dann auf dem Wasserbade erwärmt (5—6 Stunden), wobei Lsg. erfolgt, filtriert und das Filtrat mit W. verd. Hierauf säuert man mit Essigsäure an, dekantiert den Nd. ab, wäscht ihn aus und verteilt ihn in NH_3. Diese Lsg. versetzt man mit einer frisch bereiteten, mit NH_3 neutralisierten Lsg. von Eisentartrat u. z. in einer Menge, dafs auf das Albumin von 25 Eiern etwa 1 g Eisentartrat kommen, erhitzt $^1/_2$ Std. lang zum Sieden, filtriert und fügt zur Fe-Verb. verd. Essigsäure, bis der anfängliche Nd. sich wieder aufzulösen beginnt; dann wird mit NH_3 neutralisiert. Der Nd. besteht aus einer Verb. des Fe mit Eiweifs. Er kann zur Reinigung nochmals in NH_3 gelöst, diese Lsg. filtriert und die Verb. durch vorsichtiges Neutralisieren mit HCl wieder gefällt werden. Über konz. H_2SO_4 getrocknet, bildet die Verb. ein lockeres, strohgelbes Pulver, l. in verd. Alkalien ohne Veränderung; die Lsg. wird durch Säuren getrübt, durch Überschufs letzterer aber wieder hergestellt. $(NH_4)_2S$ ändert die Farbe der Lsg. nicht sofort, sondern erst nach und nach; ebenso bewirkt auch $K_4Fe\ (CN)_6$ in HCl-Lsg. erst allmählich eine blaue Farbung des anfänglich weifsen Nd. Mineralsäuren wirken schnell zersetzend. Das Präparat enthält im Mittel 0,702 $^0/_0$ Fe; letzteres schwankte bei vier verschiedenen Prodd. zwischen 0,69—0,71 $^0/_0$, woraus man auf das Vorhandensein einer einheitlichen Eisenverb. schliefsen kann.

Hunden, deren Darm und Magen vorher entleert war, wurde die Verb. eingegeben, nach einiger Zeit wurde das Tier getödet und das Eisen in den Fäces, im Magen- und Darminhalt bestimmt. Vf. fand, dafs über 50 $^0/_0$ des Eisens resorbiert worden waren. Subkutan injiziert, ging nichts in den Harn über. Es war diesen Verss. zufolge nur dasjenige Fe resorbiert, welches als org. Verb. in den Magen u. Darmtractus gelangt. (APth. **29**. 212—20. 8/10. Strafsburg. Lab. experim. Pharmakol.) PROSKAUER.

Richard Landsberger, *Nachweis der sauren Reaktion des Muskels mit Hilfe von Phenolphtaleïn.* BERZELIUS u. LIEBIG haben dia Meinung vertreten, dafs der Muskel in frischem Zustande eine saure Rk. zeige. DU BOIS-REYMOND hat dagegen nachgewiesen, dafs der Muskel im lebenden Körper und im ruhenden Zustande keine Säure entwickelt, und dafs die Produktion derselben nur dem toten, starren oder thätigen Muskel zukommt. DU BOIS hat diese älteren Verss. (1859) mit Lakmus ausgeführt, es war daher von Interesse, zu erfahren, ob die von DU BOIS und anderen nach ihm festgestellten Thatsachen auch unter Anwendung neuerer Indikatoren ihre Gültigkeit behielten, und Vf. wählte daher das Phenolphtaleïn. Fängt man eine durch die Gefäfse des Kaninchens gespritzte Kochsalzlsg. auf und untersucht dieselbe, so findet man, dafs sie anfangs neutral und später sauer reagiert. Man ist deshalb zu der Annahme berechtigt, dafs das durchströmende W. aus dem Muskel Zersetzungsprodd. mitreifst, aus denen sich allmählich Säure entwickelt. Der Muskel bildet also Zersetzungsprodd., und zwar in der Zeiteinheit gleichviel, die sich allmählich in

Säure umwandeln, und die im Organismus vom Blutstrome hinweggespült werden. Der Muskel wird neutral reagieren, wenn die in ihm gebildeten Zersetzungsprodd. vom Blute weggespült werden, ehe sie sauer werden konnten. Der Übergang in Säure wird daher erst im Blute stattfinden. Hier aber wird die eben entstehende Säure sofort durch das anwesende Alkali neutralisiert werden. Auf diese Weise ist einer Stockung im Stoffwechsel vorgebeugt. Der Muskel gerät in keinen Gleichgewichtszustand, und die Zersetzungsprodd. können in ihm aufs neue gebildet und übergeführt werden. Der Muskel wird dagegen sauer reagieren, wenn die von ihm gebildeten Zersetzungsprodd. so lange in ihm liegen bleiben, bis sie sich in Säure umgewandelt haben. Dies wird der Fall sein, entweder wenn die Blutzirkulation gestört ist, oder wenn der Muskel zuviel Zersetzungsprodd. gebildet hat, so daſs die konstant bleibende Strömung des Blutes dieselben nicht rasch genug aus dem Muskel entfernen kann. (PAr. **50**. 339—63. 2/11. Erlangen. Physiol. Inst.) SACHSSE.

Patente.

Farbwerk Griesheim a. M., Wm. Noetzel & Co., Griesheim a. M. *Darstellung safraninartiger Farbstoffe.* Entgegen den Angaben der Patentschrift No. 19224 findet bei der Einwirkung von salzsaurem Nitrosodimethyl- (= äthyl-) anilin auf primäre, aromatische Amine bei Gegenwart von Kondensationsmitteln, wie Salzsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure, Chlorzink und bei einer Temperatur zwischen 90 und 150° C. in glatter Weise Farbstoffbildung statt. An Stelle der Amine können auch Amidoazoverbindungen verwendet werden; weniger gut die Sulfosäuren derselben.

Je nach der Höhe der Temperatur, der Menge der Salzsäure oder der Dauer der Reaktion resultieren rotviolette, rotblaue bis rotgraue Farbstoffe. Diese bilden, ähnlich den Safraninen, drei Reihen von Salzen, von denen nur die einsäurigen beständig sind und sich auf der Faser fixieren lassen. Sie besitzen zum Teil stark ausgesprochene Fluoreszenz sowohl in wässeriger als auch in alkoholischer Lösung. Konzentrierte Schwefelsäure löst die Farbstoffe mit grüner Farbe auf.

Die Farbstoffe färben mit Tanin und Brechweinstein gebeizte Baumwolle sehr waschecht, auch ohne jeden Zusatz Baumwolle direkt; am schönsten Wolle in neutralem Bade ohne anderen Zusatz. Sie eignen sich zum Teil besonders zum Aufsetzen oder Nuancieren von Indigblau und zum Druck. (Pbl. **12**. 714. DRP. 58345. 8/10. 89.)

Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M. *Darstellung aromatischer Nitro- und Amidoketone.* Durch Kondensation von Chloral mit aromatischen Kohlenwasserstoffen bilden sich Producte der allgemeinen Formel: $CCl_3 - CH{<}{R \atop R}$; dieselben gehen leicht durch Salzsäureabspaltung in Ätylenderivate der Formel: $CCl_2 = C{<}{R \atop R}$ über.

Beide Arten von Verbindungen, die Tri- und besonders leicht die Dichlorprodukte, spalten bei der Behandlung mit rauchender Salpetersäure oder mit Salpeterschwefelsäure das chlortragende C-Atom ab unter gleichzeitiger Bildung nitrierter Ketone; so entsteht z. B. aus der Verbindung: $CCl_2 = C{<}{C_6H_5 \atop C_6H_5}$ das nitrierte Keton: $CO{<}{C_6H_4NO_2(p) \atop C_6H_4NO_2(p)}$; diese nitrierten Ketone gehen durch Reduktion leicht in die entsprechenden Amidoderivate über; dieselben sollen zur Darstellung von Farbstoffen der Triphenylgruppe Verwendung finden.

Beschrieben sind: 1. Dinitrodiphenylketon, Schmp. 189°, unlöslich in Wasser, krystallisiert gut aus Eisessig. 2. Diamidodiphenylketon Schm. 237°, wenig löslich in Wasser; Acetylverbindung, Schmp. 235°. 3. Dinitro-di-p-tolylketon; krystallisiert aus Essigsäure oder besser Essigäther, Schmp. 144°, unlöslich in Wasser. 4. Diamido-di-p-tolylketon; krystallisiert aus sehr verd. Alkohol in Prismen, unlöslich in Wasser, Schmp. 171—172°. Acetylverbindung, Schmp. 197—198°. (Pbl. **12**. 747. DRP. 58360. 30/11. 90.)

Schluſs der Redaktion: den 9. Dez. 1891.

REGISTER.

LXII. Jahrgang (IV. Folge. III. Jahrgang) Band II.

Ein * hinter einer Seitenzahl bedeutet Patent, ein ° Notiz.

I. Autoren-Register.

Abbott (S. W.), Fälschungen in d. Vereinigten Staaten 273.
Abel (J. J.) und Drechsel (E.), Vork. v. Carbamins. 713.
Abeles (M.), Enteiweifsen d. Blutes für d. Zuckerbest. 633.
Adam (G.), siehe: Ladenburg (A.).
Adie (R. H.), Der osmotische Druck von Salzlsgg. 244.
Ahrens (B. F.), γ-Dipyridyl u. das zugehörige Dipiperidyl 65.
Aignan, Diskussion von Biot's Verss. üb. Lsgg. d. Weins. in W. 100.
Aitken, Konservierung von Holz durch Naphtalin 443.
Aksenoff, siehe Ossipoff.
Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation, Darst. v. Benzenyl-β-amidothionaphtol 288*. — Darst. blauer Farbstoffe, welche Baumwolle direkt färben 575*.
Alberti u. Hempel, Quantitative Best. d. Salpeterstickstoffes 499. — Best. der anorgan. Bestandteile in Rohzuckerprodd. 601.
Albertoni (P.), Zuckerarten im Organismus 44.
Allen (A. H.), Ergänzende Bemerkungen üb. d. Chemie d. Whiskys 319. – Konst. d. Butterfettes 694. — Reaktion v. Glyceriden mit alkoholischen Alkalien 847.
Allen (A. H.) und Chattaway (W.), Prüfung alkoholischer Fll. auf sekundäre Bestandteile 88.
Allen (A. H.) und Homfrey (D.), Einw. v. alkoholischem Kali auf Acetin 694.
Allendorff (O.), Phtalaldehyds. 425.
Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft in Berlin, Anw. des Aluminiums 237.
Anderlini (F.), Derivv. d. Cantharidins 178. — Cantharidin 435.
Anderlini (F.) u. Ghira (A.), Neue Darstellung d. Cantharidins. und ein neues Isomeres d. Cantharidins 436.
André, siehe: Berthelot.
Andreocci (A.), Einw. v. Wärme auf d. Chloroplatinate v. 1-Phenyl-3-methylpyrazol u. v. Pyrrodiazolon und Pyrrodiazol 922.
Andres (H.), Best. d. Qualität d. Pfefferminzöles 595.
Angeli (A.), Thenoylbrenztraubensäureäther 155. — Eulyt 457. — Einw. von Salpeters. auf Acetonylaceton 459. — Best. d. Schwefels in organ. Substanzen 776. — Anw. d. Natriumhypophosphits b. d. Sandmeyer'schen Reaktion z. Umwandlung d. Diazoverbb. 934.
Ankersmit (H. J.), siehe: Pictet (A.).
Anschütz (R.), Einw. v. Phosphorpentachlorid auf Imide zweibasischer Säur. 112.
Antony (U.) u. Lucchesi (A.), Goldsulfid 842.
Araki (T.), Bildg. v. Milchs. u. Glykose im Organismus bei Sauerstoffmangel 668.
Arata (P. N.), Mamon, seine wirksamen Prinzipien u. deren Anw. 672.
Arata (P.) u. Gelzer (C.), Morrenin und Morrenol 274. — Morrenol 274.
Archarow (J.), Best. d. organ. Stoffe der Luft 887.
Archbutt (L.) und Deeley (R. M.), Behandlung v. hartem W. 312.
Armstrong (H. E.), Theorie d. Lsgg. 5. — Terpene u. verwandte Verbb. 167. — Bildg. v. Salzen 404.

Armstrong (H. E.) und Pope (W. J.), Terpene u. verwandte Verbb. 168.
Armstrong (H. E.) u. Rossiter (E. C.), Bromderivv. v. β-Naphthol 198. — Einw. v. Salpeters. auf Naphtolderivv. 199. — Darst. v. Nitroderivv. 200.
Arnaud (A.), siehe: Grimaux (E.).
Arnaud (A.) u. Charrin (A.), Stoffwechsel d. Mikroben 33.
Arnaudon (J. J.) Natürl. gelbe Farbstoffe und deren Mutterpflanzen 330.
Aron (J.), siehe: Seger (H.).
Arrhenius (S.), Theorie der Lsgg. 5. — Neutralisationswärmen 908.
Artini (E.), Cerussit v. Sardinien 875. — Quarz v. Val Malenco 875.
Arustamoff (M.), Fischgift 719.
Aschan (O.), Hydrierung d. Benzoës. 298. 858. — Die in d. Erdöl aus Baku vorkommenden Säuren mit niedrigem Kohlenstoffgehalt 865.
Aschan (W.), Derivv. d. Homopiperidins. 431. — Siehe: Gabriel (S.).
Atkinson, Woodworth, Gillette und Bailey, Vertilgung v. Insekten 205.
Atterberg (A.), Saatgersten 240°.
Aubert (E.), Gasaustausch bei Fettpflanzen 474.
Aubry (L.), Methoden d. Malzunters. 601.
Auger (V.), siehe: Béhal (A.).
Aulich (P.), Beziehung zwischen d. Affinitäts- u. d. Teilungskoeffizienten in nicht mischbaren Lösungsmitteln 406.
Autenrieth (W.), Einige Sulfonderivv. u. deren Spaltung durch Alkalien 55.
Autenrieth (W.) u. Hinsberg (O.), Phenacetin 699.
Auwers (K.), Hydrobenzoine 165.
Auwers (K.) u. Bernhardi (R.). Strukturbest. alipathischer Säuren 419.
Auwers (K.) u. Imhäuser (A.), Bromierung v. Bernsteinss. u. deren Alkylderivv. 343.
Auwers (K.) u. Köbner (E.), Symmetr. Dimethylgutarss. u. Trimethylbernsteinss. 294.
Auwers (K.) u. v. Meyenburg (F.), Neue Synthese v. Derivv. d. Isindazols. 429.

Babington (F. W.), Analyse v. Zucker, Melasse u. Sirup 731.
Bader (R.), Symmetr. Benzoltriderivv. 161.
Badische Anilin- und Sodafabrik, Darst. v. künstl. Indigo 144*. — Darst. eines wasserlöslichen naphtalinhaltigen Indulins 288*. — Darst. v. Anthranils. 335*. — Darst. eines gelbroten Farbstoffes aus d. Naphtalinfarbstoff d. Pat. Nr. 45370. 367*. — Darst. einer neuen Naphatosulfonsulfos. 510*. — Darst von Diazofarbstoffen aus p-Diamidophenylenketoxim 575*. — Darst. v. Azofarbstoff. aus Naphatolsulfamidsulfos. 576*. — Darst. von 2-3-Dioxynaphtalin 784*. — Darst. eines blauen substantiven Baumwollfarbstoffes aus o-Dianisidin und α-Naphtolmonosulfos. 832*. — Naphtholsulfamidsulfoss. 856*. — Darst. v. Azofarbstoffen aus Naphtolsulfamidsulfos. 856*. — Darst. einer α-Naphtolmonosulfos. 872*. — Darst. blauer Farbstoffe aus symmetrischer m-Dioxybenzoës. 872*. — Darst. v. Sulfoss. eines roten basisch. Naphtalinfarbstoffes 904*. — Darst. v. Tetramethyldiamidothiobenzhydrol 904*. — Darst. v. Auramin 904*. — Darst. v. Farbstoffen aus d. Indigoreihe 920*.
Badt (G.), Klinische Beiträge zur Lehre vom Stoffwechsel bei Phosphorvergiftung 264.
Bäckström (H.), Angeschwemmte Bimssteine u. Schlacken der nordeuropäischen Küsten 214.
Baessler (P.), Unters. v. Süfsfutter aus Buchweizen 209.
Baeyer (A.), Succinylobernsteinsäureäther 801.
Baeyer (A.) u. v. Brüning (G.), Phenylhydrazinverbb. der Succinylobernsteinsteinsäureäthers 802.
Baeyer (A.), Jay (R.) u. Jackson (L.) Phenylhydrazinverbb. d. Succinylobernsteinsäureäthers 802.
Bailey, s. Atkinson.
Bailey (G. H.) u. Cain (J. C.). Schnelle Methode d. Gewichtsanalyse 83.
Balbiano (L.), Neue Reihe v. Platinverbb. aus d. Pyrazolreihe 531.
Balestra (E.), Verbb. d. Mercuriammoniums 916.
Balland (M.) u. Planchon (V.), Analyse alter Mehle 396.
Balli (B.), Ditartratanalyse für Weinhefe 597.
Bamberger (E.), Konst. fünfgliedriger Ringsysteme 120. — Alicyklische Homologie 159. — 1,2,4-Trimethyl-p-phenylendiamin 161. — Wrkg. d. addition auf tricyklische Systeme 432.
Bamberger (E.) u. Goldschmidt (C.) Äthyl-α-naphtylamin 431.
Bamberger (E.) u. Lodter (W.), Ringförmiges Analogon d. Äthylens 169.
Bamberger (E.) u. Müller (R.) Tetrahydrüre d. β-Naphtochinolins u. β-Naphtochynaldins 815. — Oktohydrüre d. β-Naphtochinolins 816.
Bamberger (E.) u. Stettenheimer (L.), Tetrahydro-α-naphtochinolin 433. — Aromatisches Oktohydro-α-naphtochinolin 433.
Bamberger (E.) u. Strasser (L.), Oktohydrüre d. β-Naphtochinaldins 817.

Bamberger (E.) u. Wulz (P.), Methyl-p-toluidin 535. — o-Amidochinaldin 541. — Homologe d. Tetrahydrochinolins 541. — Aceton 796.
Bamberger (M.), Überwallungsharze 947.
Bang, Tuberkulose Milch 483.
Barbaglia (G. A.) u. Marquardt (A.), Einw. d. Schwefels auf Benzaldehyd 160.
Barbey (G.) Verbb. d. Antipyrins mit d. Phenolen 133. — Eukalyptoresorcin 487.
Bardach (J.), Funktion d. Milz bei Infektionskrankheiten 718.
Barillé, Neues Verfahren d. Brotbereitg. 394.
Barnouvin (H.), Bleichen d. Wachses 327.
Barral, siehe: Lépine (R.).
Barrois (Ch.), Silurische Diabaseruptionen v. Menez-Hom. 880.
Barthe (L.), Methylcyanbernsteinsäureäther 293.
Barth (M.), Im Elsafs gezogene Tabake 204.
Barus (C.) u. Schneider (E. A.), Natur d. kolloidalen Substanzen 743.
Battandier (M.), Abwesenheit v. Santonin in d. Blütenköpfchen v. Artemisia herba alba 311.
Bau (A.), Best. v. Maltose, Dextrose und Dextrin in Würze u. Bier 92.
Bauer (F. W.), siehe: Engler (C.).
Bauer (R. W.), Die in den Hagebutten primär gebildete Zuckerart 296.
Baumann (A.), Gasvolumetrische Analyse 216. 497. — Neue Methoden der quantitativen Analyse 226.
Baumann (E.), Verseifbarkeit d. Sulfone u. Benzolsulfinsäureester 429.
Baumann (E.) u. Fromm (E.), Isomerie d. Thioaldehyde 25. — Thioderivv. d. Benzaldehyde 25. — Aromatische Thioaldehyde 26. — Trithioderivv. d. Acetaldehyds und der polymere Thioformaldehyd 26.
Baumann (J.) u. Otto (P.), Best. d. Invertzuckers in Melassen 729.
Baur (A.), Künstl. Moschus 800.
Beam (W.), siehe Leffmann (H.).
du Beaufret (J. M.), Natron-Barytverfahren 317.
Béchamp (A.), Fibrin u. Blutgerinnung 37. — Antwort an Le Bel 37. — Milchanalyse 507. — Anwesenheit v. Dextrin in der Milch 507. — Extraktivstoffe der Milch 731.
Beck (R.) und Luzi (W.), Bildungen v. Graphit bei d. Kontaktmetamorphose 562.
Becke (F.), Krystallform u. optische Orientierung d. Keramohalits von Tenerifa 359. — Titanit v. Zöptau 677.
Beckmann (E.), Best. v. Molekulargewichten nach d. Siedemethode 410.
Beckmann (E.) u. Paul (Th.), Verh. v. Ketonen u. Aldehyden gg. Natrium 931.
Beckurts (H.), Arsenprobe des Arzneibuches für d. Deutsche Reich 725.
Béhal (A.), Konst. d. Caprylaldehyds 617.
Béhal (A.) u. Auger (V.), Einw. v. Äthylmalonylchlorid auf aromatische Kohlenwasserstoffe 660. — Die sogen. Säure mit roten Salzen 660. — β-Ketonss. d. aromatischen Reihe 661.
Behrend, Zus. d. frischen Biertreber 208.
Behrend (R.), Intramolekulare Umlagerung d. Äther einiger Isoaldoxime 807.
Behrnd (R.) u. König (E.), Alkylderivv. d. Hydroxylamins 118. 460.
Behrens (H.), Mikrochem. Analyse 277. 498. — Bildg. v. Mischkrystallen 612.
Bein (S.), Einw. v. Kochsalz als Konservierungsmittel auf d. Eigelb d. Handels 687.
Beketoff (N.), Einfl. v. Wasserdämpfen u. anderer Gase auf die Verbrennung eines Gemenges v. CO u. H. 449. — Reduktion d. Cäsiums 450. — Eigenschaften d. Cäsiums und seines Hydrats 451.
Bell (J.), Analyse v. Spirituosen 734.
Bender, Einfl. d. Abkühlens v. Ölen auf ihren Flüssigkeitsgrad 574.
Beneck (F.), Nachw. v. Roggenmehl im Weizenmehl 602.
Benedict (R.), Flufss. 245.
Benoit, Darst. d. Jodtinktur 309.
Benz (E.), siehe: Lellmann (E.).
Bergé (A. H. J.), Umwandlung stärkehaltiger Substanzen in Stärkegummi od. Dextrin 296.
Berger (J.), Fabrikation d. Reisstärke 317.
Béringer (G. M.), Chinindichlorhydrat 309. — Was ist Aristol u. wie wird es dargestellt? 113.
Berlioz (A.), Unters. v. 4 Rhinolithen 70. — Mikrocidin 132.
Bernhardi (R.), siehe: Auwers (K.).
Bersch (W.), Umsetzung v. Oxyden und Hydroxyden schwerer Metalle mit Halogenverbb. d. Alkalien 834.
Berthelot, Thermische Untersuchungen d. zweibasischen Säuren mit einfacher Funktion 11. — Hypersulfate 245. — Eisencarbonyl und Nickelcarbonyl 250. — Entdeckung d. Alkohols 456. — Abbildungen chem. App. aus syrischen u. lateinischen Manuskripten 513. — Hydrostatische Wage und andere wissenshaftliche App. u. Methoden 513. — Explosionswelle 517. — Beziehungen zwischen der Volumänderung, der Stabilität chem. Verbb. u. d. Reaktionswärme 517. — Calorimetrische Unterss. 520. — Kondensation v. Acetylen durch d. Effluvium 577. — Einw. v. Wärme auf Kohlenoxyd 645. — Reaktion d. Kohlenoxyds 646. — Absorption v. Kohlenoxyd durch Ackererde 674.
Berthelot und André, Huminss. aus Zucker 244.

Berthelot u. Matignon, Verbrennungswärme und Bildungswärme chlorierter Verbb. 11. 520. — Thermische Unterss. über d. Camphenreihe 106. 520. — Bildungs- u. Verbrennungswärme d. Nitrobenzole 520.
Berthelot und Moissan, Verbindungswärme d. Fluors mit Wasserstoff 520.
Berthelot (D.), Neutralisation v. Säuren u. Basen 689.
Bertin-Sans (H.) und Moitessier (J.), Umwandlung v. Kohlenoxydhämoglobin in Methämoglobin 476.
Bertling (H.), siehe: Helbig (Ph.).
Bertrand (G.), Konst. d. Xylits u. d. Xylose 20. — Farbenreaktionen der Kohlehydrate 228. 729.
Bertsch u. Harmsen, Entzinnen von Weifsblechabfällen durch Erhitzen ders. mit geschmolzenem Kali- oder Natronsalpeter 447*.
Berwerth (F.), Dritter Nephritfund in Steiermark 828.
Bery (M. J.), Darstellung v. Aluminium auf elektrischem Wege 447*.
Besson (A.), Darst. d. Siliciumchlorojodide 246. — Siliciumbromjodide 246. — Verb. d. Borbromids mit Phosphorwasserstoff 415.
Besthorn (E.) u. Curtman (W.), Anilido- u. Oxyakridine 536.
Bettendorff (A.), Erden d. Cerium- und Yttriumgruppe 247.
Bevan (E. J.), siehe: Cross (C. F.).
Beyer (C.), Mechanismus d. Hantzsch'schen Pyridinsynthesen 171.
Beyerinck (M. W.), Kapillarhebermikroskopier-Tropfenflasche 184. — Ein neues Pigmentbakterium 549. — Photogene u. plastische Nahrung d. leuchtende Bakterien 255.
Beysen (C.), siehe: Claus (A.).
Biernacki (E.), Eigenschaft d. Antiseptika, d. Alkoholgärung zu beschleunigen 31. — Verh. d. Verdauungsenzyme bei Temperaturerhöhungen 41.
Biginelli (P.), Aldehyduramide d. Acetessigesters 159.
Bijlert, siehe: van Bijlert.
Biltz (E.), Exsikkatoren 97.
Binder (F.), Bericht über die Note Schäffer's: Über das Essaïn 782.
Binet (P.), Eine wärmeerzeugende Substanz im Harne 476.
Bischof (G.), Darst. v. Bleiweifs 576.*
Bischoff (C. A.), Fumarsäurereihe 527.
Bizzarri (D.), Carbazolkridine 755.
Blair (A. A.), Best. v. Kohlenstoff im Stahl 589.
Blake (W. P.), Columbit v. d. Black Hills 76.
Blamires (G.), siehe: Sykes, (B. C.).
Blarez (Ch.), Einw. d. Kaliumhaloidsalze auf d. Löslichkeit d. neutralen Kaliumsulfats 2. — Löslichkeit von Kaliumchlorat 147.
Blochmann, (Reinh. u. Rudolf), Nachw. d. Dissociation d. Salmiaks 788.
Blum (L.), Manganammoniumferrocyanür 225. — Volumetrische Best. d. Mangans 225.
Blumenau (E.), Einfl. d. Alkohols auf d. Funktionen des gesunden menschlichen Magens 763.
Blumrich (J.), Calcitkrystalle aus Vorarlberg 676.
Boas (J.), Salzsäurebest. d. Mageninhaltes 357.
Bodländer (G.), Löslichkeit v. Salzgemischen in W. 4.
Böcher (Ph.), s. Claus (A.).
Böddinghaus (W.), p-Nitrosobenzylanilin u. -toluidin 466.
Böhm (A.) s. Willgerodt (C.).
Böhringer (C. F. u. Söhne), Darst. v. Isoecgonin u. v. Derivv. desselben 144*.
Börnstein (E.) u. Kleemann (S.), Trennung der im Handelsxylidin enthaltenen Isomeren 336*.
Böttinger (C.), Darst. d. Brenztraubensäureglycidäthers 15. — Oxydation des Aniluvitonins 15. — Darst. v. Triacetin 458. — Abkömmlinge d. Tannins. 696. — Kondensation d. Anilbrenztraubens 805.
Bokorny (Th.), Stärkebildg. aus Formaldehyd 120.
Bolla (A.), Gneifs im Veltlin 679.
Bolton (W.), Neuer Indikator für alkalimetrische Best. 587.
Bombicci, Widerstandsfähigkeit d. tetanischen Giftes gegen d. Faulnis 716.
Bondzynski, siehe: Hess.
Bongartz (J.), Prüfung d. Guajakols u. d. Benzosols 228.
Boorsma (W. G.), Saponinhaltige Bestandteile d. Samen v. Thea assamica 489.
Bopp (H.), siehe: Claus (A.).
Bornträger (A.), Entfärbung v. Rotweinen für d. polarimetrischen Unterss. 234. — Unters. d. käuflichen Kupfersulfates 606.
Bosetti, Bittermandelw. 132.
Bourcart (E.), s. Rottenstein (J. B.).
Bourgeois (E.), Tolylnaphtylsulfide 430.
Bourgeois (L.), Sublimation d. Chinaalkaloide 308.
Bourquelot (R.), Kohlehydrate in den Pilzen 473.
Boutroux (L.), Brotgärung 549.
Bowman (R. D.), Darst. v. Sauerstoffgas 367*.
Brackett (R. N.) u. Williams (J. F.), Newtonit u. Rectorit 561.
Bräutigam (W.), das Gelatinieren des

Infusum foliorum digitalis 489. — Micrococcus gelatinogenus 549.
Brasch (R.), Nitroverbb. d. Alizarins, Purpurins 170.
Brasch (R.) u. Freyss (G.), Benzidinfarbstoffe 470.
Brauer (J. E.), Antiseptische Wrkg. d. sauren schwefligsauren Kalkes 319.
Braun, siehe: Schlagdenhauffen.
Brauner (B.), Atomgewicht d. Lanthans 149.
Brigham (W. T.), Neue Eruption d. Kilauea 143.
Brögger (W. C.), Pseudobrookit 830.
Broockmann, Einfl. d. Kohlens. auf Licht u. Leben 266.
Brooke, Simpson and Spiller Limited u. Green (A. G.), Darst. v. neuen Azofarbstoffen 784.
Brown (J.), Rolle d. Kations in Volta'schen Ketten 516.
Brown (J. St.), Bernardinit 562.
Brown-Séquard, Spermin 70.
Brubacher (R.), s.: Goldschmidt (H.).
Brügelmann (G.), Charakteristik der alkalischen Erden und der Zinkoxydes 916.
Brühl (J. W.), Die Brechungsindizes d. W. 2. — Epichlorhydrin, Acet u. Paraldehyd u. Benzol 17. — Dispersion u. chem. Zus. 243. — Refraktion der Gase 243. — Heizbarer Vakuumexsikkator 401. — Best. d. spez. Gew. zähflüssiger Substanzen 401. — Pyron 407.
v. Brüning (G.), siehe: Baeyer (A.).
Brunlechner (A.), Seelandit 358. — Baryt d. Hüttenberger Erzberges 358.
Brunner (J. C. A.), siehe: v. Miller (W.).
Bruschettini (A.), Verh. d. Hundswutgiftes im luftleeren Raume 265.
Buchrucker (L.), Mineralien d. Erzlagerstätten v. Leogang in Salzburg 138.
Buchstab (L.), siehe: Zelinsky (N.).
Budde (E.), Der tote Raum d. Chloral-Soda-Reaktion 104. — Sieben Fälle v. Leuchtgasvergiftung 483.
Büchner, Spritzflasche aus Glas 289.
Büchner, siehe: Sauer (E.).
Bücking (H.), Grundgebirge des Spessart 565.
Bülow (K.), siehe: Polstorff (K.).
Bugarszky (St.), Geschwindigkeitskoeffizienten d. Basen 835.
Buisine (A. u. P.), Verfälschungen und Prüfung d. Bienenwachses 442.
Bujard (A.), siehe: Klinger (A.).
Bujwid (O.), Darstellungsmethode der Tuberkulins 183.
Bungener (A.), siehe: Lintner (C. J.).
Burmeister (R.), u. Michaelis (A.), Einw. v. Phenylhydrazin auf Chlormalonsäureester 168.
Busch (M.), siehe: Fischer (O.).
Caberti (L.), siehe:釣 Paternò (E.).
Cabot (J. W.), Schwefel im Bessemerstahl 779.
Cain (J. C.), siehe: Bailey (G. H.).
Cain (J. C.) u. Cohen (J. B.), Einw. v. Essigs. auf Phenylthiocarbimid 303.
Camerer (W.), Gesamtstickstoff, Harnstoff, Harns. u. Xanthinkörper im menschlichen Harn 39.
Cammerer (J. B.), Einw. v. Eisenchlorid auf Schwefelmetalle 237. 370. 525. — Einw. v. Wasserstoffsuperoxyd auf die Oxyde v. Molybdän, Wolfram u. Vanadin 503.
Cantor (M.), Chemie d. Akkumulators 406.
Carnegie (D. J.), Van't Hoff's Gesetz d. osmotischen Druckes 8. — Kalibrieren von Büretten 513. — Schwefeltetroxyd 789.
Carrara (G.), siehe: Spica (P.).
Carré (L)., Best. d. Phenols 594.
Casali (A.), Explosive Düngermischung 490. — Exkremente d. Seidenraupe 490.
Cash (J. T.) u. Dunstan (W. R.), Physiologische Wrkg. organ. Nitrite 555.
Cassedebat, Der Eberth-Gaffky'sche Bacillus 436.
Cassella (L. & Co.), Darst. v. Disazofarbstoffen aus Disazoverbb. u. Amidonaphtolsulfos. 288*. — Darst. roter basischer Farbstoffe aus Fluoresceïn 335*. — Darst. v. Farbstoffen aus Neublau 367*. — Darst. v. Azofarbstoffen aus Diazoverbb. u Amidonaphtolsulfos. 512*. — Darst. v. Disazofarbstoffen aus Amidonaphtolsulfos. 856*. — Darst. v. sekundären Disazo- u. Tetrazofarbstoffen 936*.
Cattani (G.), siehe: Tizzoni (G.).
Causse (H.), Wismutsalicylat 130.
Cavazzi (A.) u. Tivoli (D.), Einw. von Phosphorwasserstoff auf Wismuttribromid 917.
Cazeneuve (P.), Violetter Farbstoff aus Morphin 201. — Anw. des m-Phenylendiamins zum Nachw. aktiven Sauerstoffes 218.
Cazeneuve (P.), u. Rodet, Antiseptische Eigenschaften d. Amethylcamphophenolsulfons 62.
Chapman (A. C.), Verbb. d. Dextrose mit d. Oxyden v. Nickel, Chrom und Eisen 296.
Charles (P.), Charakteristik d. Feigenweines 322.
Charpy (G.), siehe: Gautier (H.).
Charrin (A.), siehe: Arnaud (A.).
Chassevent, Farbenänderung d. Kobaltchlorürs 339.
Chattaway (W.), siehe: Allen (A. H.)
Chelius (O.), Zerss in d. Kleidung 268.
Chemische Fabrik Grünau, Lands-

hoff & Meyer, Darst. einer Mono- u. einer Disulfos d. α-Naphtylamins 366*.
Chenevier (A.), Reinigung d. Schwefelkohlenstoffes 148.
Chittenden (R. H.) u. Goodwin (R.), Myosinpeptone 950.
Chittenden (R. H.) u. Hartwell (J. A.), Bildg. v. Proteosen u. Peptonen bei der Magenverdauung 666.
Choay (M.), Reindarst. b. Kreosots 486.
Chuard (E.), Entstehungsart d. Mineralsulfide 415.
Ciamician (G.), Konst. d. Naphtalins. 168. — Elektrolytische Dissociation 243. — Konst. d. Tetrolringe 423.
Ciamician (G.) u. Silber (P.), Reduktion d. Apions 584.
Ciharomonte (T.), Best. d. Gerbstoffes im Weine 282.
Cl., Prüfung d. Santonins 505.
Claisen (L.) u. Roosen (P.), Pyrazolderivv. 170.
Clark (H. W.), siehe: Hazen (A.).
Clark (J.), Direkte Best. d. Arsens 221.
Clarke (F. W.) u. Merrill (G. P.), Nephrit u. Jadeït 873.
Classen (A.), Entgegnung 842.
Claus (A.), Gemischte fettaromatische Ketone 53. — Absolute Ortsbest. durch Überführung v. p-Dinitroverbb. in Chinone 122. — Dibrombernsteinsäureester 374. — Zers. d. Brenzweins. beim Erhitzen auf höhere Temperatur 796. — Oxime u. Stereochemie 861.
Claus (A.) u. Beysen (C.), Dinitro-p-toluylss. u. ihre Derivv. 928.
Claus (A.) u. Böcher (Ph.), Nitrierung d. m-Chlor-p-toluyls. 658.
Claus (A.) u. Bopp (H.), Sulfonierung d. m-Chlornitrobenzols u. d. m-Chloranilins. 698.
Claus (A.) u. Davidsen (N.), Nitrierung d. o-Chlor-p-tolyls. 657.
Claus (A.) u. Herbabny (J.), Nitrierung u. Bromierung d o-Brom-p-toluyls. 659.
Claus (A.) u. Howitz (H.), Halogenalkylate d. p-Oxychinolins 65.
Claus (A.) u. Immel (F.), Sulfonierung d. o-Toluidins 655.
Claus (A.) u. Joachim (J.), Nitrierung d. Nitro-p-toluylss. 927.
Claus (A.) u. Mann (Ch.), Sulfonierung d. p-Chlornitrobenzols u. d. p-Chloranilins 656.
Claus (A.) u. Neukranz (W.), Oxydation d. fettaromatischen Ketone 464.
Claus (A.) u. Reh (A.), Bromierung d. Brombenzoëss. 927.
Claus (A.) u. Seibert (R.), Di-m-dibrom-p-toluyls. 660.
Claus (A.) u. Wehr (R.), p-Tolylessigs. 465.
Clautriau (G.), Campher u. Thymol 864.
Clayton (E. G.), Lösungg. v. arseniger Säure 369.
Cleff (F.), siehe: Thies (H.).
Coblentz (V.), Selen- u. Schwefelderivv. d. Äthyl- u. Propylamins 344.
v. Cochenhausen Analyse v. Kampecheholzextrakt 893.
Cogliévina (D.), Kochverss. mit Steinkohlen- u. Wassergas 334.
Cohen (E.) u. Deecke (W.), Krystallines Grundgebirge d. Insel Bornholm 877.
Cohen (E.) u. Weinschenk (E.), Meteoreisenstudien 571. 882.
Cohen (J. C.) siehe: Cain J. C.
Collardot, Safranfälschung 587.
Coquillion u. Henrivaux, Zers. von Kohlenwasserstoffen mit Wasserdampf 577.
Cole u. Gregory, Variolite d. Mt. Genèvre 879.
Collie (J. N.), Lakton d. Triacets. 344. — Reaktionen d. Dehydracets. 345.
Conn (H. W.), Bittere Milch 35.
Coomes (M. F.) u. Hyde (A. W.), Bereitung v. Stahl 287*.
Cooper (W. J.), siehe: Wanklyn (J. A.).
Cornevin (Ch.), Einw. v. Giften auf d. Keimung d. Samen v. Pflanzen, aus denen sie entstehen 552.
Coster (D. J.) u. Mazure (J.), Fälschungen in Holland 585. 586. 828.
Courant (G.), Reaktion d. Kuh- u. Frauenmilch 635.
Couturier, Ätherifikationskonstanten d. Pinakolinalkohols 194.
Cramer (E.), Resistenz d. Sporen gegen trockene Hitze 760.
Crépieux (P.), Aromatische Oxyketone 377.
Crinon Strophantussamen 489.
Cripps (R. A.), Rosmarinöl 309.
Crismer (L.), Reaktion von Wasserstoffoxyd mit Ammoniummolybdat u. Citronens. 337. — Darst. v. absolut reinem Wasserstoffsuperoxyd 338. — Krystallisierte Prodd. d. Citronenöles u. d. Bergamottöles 379. — Reaktion gewisser Öle mit d. Manganoxydulsalzen 504. — Nachw. kleiner Mengen Weins. in der Citronens. 507. — Nachw. d. Terpentinöls. 508.
Crispo (D.), Best. der in W. löslichen Phosphors. in d. Superphosphaten 220.
Cron (H.), Bürette zum selbstthätigen Abmessen v. Fll. 402.
Crookes (W.), Elektrische Verdampfung 242. — Amalgamieren v. Gold 399*.
Cross (C. F.) u. Bevan (E. J.), Einw. v. Salpeters. auf Pflanzenfasern 619. — Konst. d. Lignocellulosen 620.
Cross (W.), Alaunstein u. Diaspor v. d. Rosita-Hügeln 142.

Cserháti (A.), Anbau d. Maises 240°.
Curchod, siehe: Juillard (P.).
Curci (A.), Einw. und Umwandlung des Toluols im Organismus 555.
Curie (J.) u. Flausand (G.), Eruptivgesteine Algeriens 881.
Curtius (Th.), Diammoniumsemisulfat 337. — Nomenklatur v. organ. Verbb., welche zwei unter sich gebundene Stickstoffatome enthalten 341.
Curtius (Th.) u. Rauterberg (F.), Einw. v. Hydrazinhydrat auf Benzophenon 626.
Curtius (Th.) u. Thun (K.), Einw. von Hydrazinhydrat auf Monoketone und o-Diketone 623. — Einw. v. Hydrazinhydrat auf Isatin u. Phenole 625.
Curtman (Ch. O.), Genauigkeit verschiedener Reaktionen auf Arsen 725.
Curtman (W.), siehe: Besthorn (E.).

Daccomo (G.), Dithiokohlenss. 532. — m-Chlorthiophenol 533. — o- u. p-Chlorthiophenol 656.
Dagger (J. H. J.), Wert d. Aluminiums 238.
Dahl u. Co., Darst. v. Azofarbstoffen aus dem in Alkohol leicht löslichen Thiometaxylidin 366*. — Darst. v. Azofarbstoffen 477*. — Darst. einer Dioxynaphtalinmonosulfos. 447*. — Darst. wasserlöslicher indulinartiger Farbstoffe 512*.
Dahmen (M.), Auffindung der Tuberkelbacillen im Sputum 761.
Dalmer (K.), Altenberg-Zinnwald 79.
Dams, Der schwefligsaure Kalk 318.
Dana (J. D.), Eruptionen des West Rock 566.
Darapsky (L.), Castanit 830.
Dathe (E.), Olivinfels, Amphibolit u. Biotitgneifs v. Habendorf 364.
Davidsen (N.), siehe: Claus (A.).
Davis (G. E. u. A. R.), Darst. v. Chlor 368*.
Davison (J. M.), Kamacit, Taenit und Plessit 570.
Dawson (J.) u. Hirsch (R.), Darst. von α- β-Naphtylendiaminmonosulfos. 399*. — Darst. v. Phenoläther u. Oxydiphenyl 400*.
Day (T. C.), Einfl. d. Temperatur auf keimende Gerste 711.
Debus (H.), Chem. Theorie d. Schiefspulvers 646.
Decker (H.), Ammoniumverbb. 351.
Deecke (W.), siehe: Cohen (E.).
Deeley (R. M.), siehe: Archbutt (L.).
Del Guercio (G.), siehe: Targioni-Tozzetti (A.).
Demme (W.), Neuer Eiweifs liefernder Bestandteil d. Protoplasmas 257.
Demont (L.), Krystallisierte Verbb. zwischen Natriumdisulfid mit Alkohol 14.
Denigès (G.), Darst. v. Bromoform aus Aceton 695. — Nachw. v. schwefliger Säure 887.
Dennstedt (M.), Einw. d. Methylalkohols auf Pyrrol 797. — Härtung v. Gipsgüssen 896.
Depaire, Oleorefraktometer 230.
Despeignes, siehe: Lortet.
Desprez (H.), Anbauverss. mit verschiedenen Kartoffelvarietäten 240°. — Kartoffel 288°.
Deutzmann (A.), Furfurylamin 295.
Devarda (A.), Analyse d. Mineralw. von Costalta 365.
Devoto (L.), Nachw. d. Peptons u. eine neue Art quantitativer Eiweifsbest. 92. — Ausscheidung v. Jod- u. Salicylpräparaten in Exsudaten 263.
Dewar (J.) u. Redwood (B.), Verbesserungen in d. Destillation von Ölen und andern zähen Fll. 398*.
Diehl (W.), Vork. v. Chlorammonium in d. Stafsfurter Rohsalzen 365.
Dieterich (E.), Ferrum albuminatum 129. — Acetum Scillae 131. — Acidum oleïnicum 131. — Adeps suillus 131. — Gelbes u. weifses Wachs 132. — Oleum Cacao, Olivarum, Stapidis agriae und Strophanthi 132. — Reagenspapiere zum Nachw. v. Metallen 186.
v. Dikow (A.), Beurteilung d. Bodens nach d. Wurzeln d. Gerstenpflanze 767.
Dittmar (W.), Wasserbäder aus Porzellan 906.
Dittrich (M.), Symmetrisches p-Dichlorbenzophenon u. sein Oxim 663.
Dittrich (M.) u. Meyer (V.), Abkömmlinge d. Dinitrophenylessigesters 622. 929.
Dixon (A. E.), Neue Benzylderivv. d. Thiocarbamids 23. 375.
Dixon (H. B.), Geschwindigkeit der Explosionen in Gasen 519.
Dodge (F. D.), Diphenylfurazan 654.
Dodge u. Olcott, Unterscheidung des natürl. Wintergrünöls v. d. synthetischen Öle 504.
Döbner (O.), Bild. inaktiver Weins. durch Oxydation d. Phenols mit Permanganat 113. — Symmetrische Alkylisophtalss. 161.
Dohme (A.), Opiumprüfung 310. — Chem. Beschaffenheit d. Opiums 310.
Dohrmann, Prüfung d. Milch auf elektrischem Wege 599.
Donath (E.), Darst. v. Schwefelammonium 413. — Analytische Anw. v. Barium- u. Wasserstoffsuperoxyd 494.
Donath (J.), Äthylenum bromatum 309.
Dormeyer (C.), siehe Freund (M.).
Dorp, siehe: van Dorp.
Dott (D. B.), Methylierter Spiritus 318.
Drechsel (E.), Vork. v. Cystin u. Xanthin

in d. Pferdeleber 712. — Abbau d. Eiweifsstoffe 712. — Siehe: Abel (J. J.).
Dreser (H.), Toxikologie d. Kohlenoxyds 716.
Drews (D.), siehe: Otto (R.).
Drory (A.), o-Cyanbenzylchlorid u. o-Cyanbenzalchlorid 808.
Düll (G.), siehe: Lintner (C. J.).
Dufton (S. F.), o-Chinolinhydrazin 866. — Siehe: Ruhemann (S.).
Dujardin (A.), Einw. v. Borax anf Chloralhydrat 274.
Duhem (P.), Ein Theorem v. J. W. Gibbs 834. — Der dreifache Punkt 834.
Dumont, Alkoholat d. Schwefelkaliums 338.
Dunstan (W. R.) und Dymond (T. S.), Einw. v. Alkalien auf d. Nitroverbb. d. Paraffinreihe 14. 292.
Dunstan (W. R.), siehe: Cash (J. T.).
Duparc (L.) u. Le Royer (A.), Unters. d. Krystallformen einiger organ. Verbb. 109.
Duparc (L.) u. Mrazec (L.), Unters. d. fremden Gesteinseinschlüsse im Protogin d. Mont Blanc 568.
Durand (L.), Huguenin u. Co., Darst. neuer Farbstoffe 511*. — Darst. violetter u. blauer Farbstoffe aus Gallocyanin 576*.
Dutailly, siehe: Lauth.
Duvillier (E.), Diäthylamidocaprons. 462.
Dvořák (V.), Quecksilberpipette 645.
Dvorkovitch (P.), Unters. chinesischer Thees 505.
Dymond (T. S.), siehe: Dunstan (W. P.).

Eakins (L. G.), Astrophyllit u. Tscheffkinit 561.
Ebel (F.), Salze d. Antimons 414.
Eber (W.), Chem. Merkmal d. Fäulnis 392.
Ebermayer (E.), Hygienische Bedeutung d. Waldluft u. d. Waldbodens 268.
Ebstein (W.) u. Sprague (Ch.), Analyse gichtischer Tophi 716.
Eckart (U.), Deutsches und türkisches Rosenöl 579.
Eckenroth (H.), Fettbest. in d. Milch mittels des Gerber'schen Laktobutyrometers 731.
Eder (J. M.), Neue Banden u. Linien im Emissionsspektrum d. Ammoniakoxygenflamme 243.
Effront (J.), Einfl. d. Fluoride auf d. Wachstum d. Hefe 29. — Einw. v. Fluorwasserstoff u. Fluoriden auf d. Gärung 29.
Egger (L.), siehe: Goldschmiedt (G.)
Ehrenberg (A.), Erzvorkommen v. Rudnik 873.
Ehrmann (E.), Fortschritte in d. Fabrikation d. Farbstoffe im Jahre 1890. 400°.
Eichhoff (P. J.), Dermatotherapeutische Erfolge mit Europhen 487.
Eichhorn, Universalgasometer 785.
Einhorn (A.), Darst. d. α- u. β-Pyridylmilchs. aus α-Picolin 756.
Ekenberg (M.), Best. d. Fettgehaltes in saurer Milch 731.
Ekstrand (A. G.), Naphtoëss. 62.
Elbers (W.), Ätzen v. Azorot auf Küpenblau 287*.
Elion (H.), Best. v. Maltose, Dextrose u. Dextrin in Bierwürze u. Bier 281.
Ellenberger u. Hofmeister, Verdauung d. Stärke bei Hunden 713.
Ellershausen (F.), Fabrikation v. Kali u. Natron 399*.
Ellinger (H. O. G.), Optische Unterss. v. Butterfett 284. 594. — Konzentrationsgrad v. Lsgg. bestimmt durch d. Brechungsvermögen 517. — Optische Best. d. Albuminmenge im Harn 723.
Ellon (L.), siehe: Willgerodt (C.).
Elschner (C.), Eine neue Bürette 516.
Emery (W. O.), Einw. v. Ammoniak u. Anilin auf α-Acetoglutarsäureäther 111.
Emmerich (R.), Bakteriologisch-chem. Unters. v. Wurst 708.
Emmerich (R.) u. Mastbaum (O.), Ursache d. Immunität 34.
Engel, Einw. d. alkalischen Basen auf d. Löslichkeit d. Alkalisalze 3. — Farbenänderung d. Kobaltchlorürs 338. 649. — Farbenänderungen d. Kobaltsalze in Lsgg. 417. — Einw. d. Kaliumpermanganates auf Wasserstoffsuperoxyd 338.
Engler (C.), Pyridylketone 812. — β-Ketone d. Pyridins 813.
Engler (C.) u. Bauer (F. W.), α-Äthylpyridylketon 812.
Engler (C.) u. Majmon (H.), α-Methylpyridylketon 812.
Engler (C.) u. Rupp (G.), Beschaffenheit d. amerikanischen Schweinefettes 394.
Ephraim (J.), Abkömmlinge d. Desoxybenzoins 811. — Darst. d. Amidochinoline 813.
Eraud siehe: Hugounenq.
Erdmann (H.), Einw. v. Chlor auf Acet-p-toluid 752. — Dichlortotuol 752. — Nitrierung v. Zimmts. u. Phenylmetakryls. 753.
Erlenmeyer jun. (E.), Optisch aktive Phenylbrommilchss. u. Phenoxyakrylss. 804.
v. Esmarch (E.), Ofenheizung 265.
Essner (J. Ch.), Ein neuer Heber 401. — Fällung v. Kupfer durch Eisen 613. — Zus. einiger Grundwässer bei Port-Vendres 674.
Evans (W. P.), Abspaltungsgeschwindigkeiten v. Chlorwasserstoff aus Chlorhydrinen 3.

Evers (F. u. Co.), Petroleumäther 131.
Exner (F.), Elektrochemische Unterss. 689.
Eykman (J. F.), Kryoskopisches Verhalten wss. Rohrzuckerlsgg. 517.

F. (E.), Krystallisiertes Glycerin 374.
Fabini (E.), Phenerythen 463.
Fabris (G.), siehe: de Negri (G).
Fahrion (W.), Ein im Thrane vorkommender, angeblich stickstoffhaltiger Körper 458. — Prüfung v. Leinölfirnis 735.
Falk (R.), Darst. leitender Überzüge auf Nichtleiter f. galvanoplast. Zwecke 735*.
Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co., Darst. sekundärer Disazofarbstoffe für Druck aus Amido-p-oxybenzoës. 334*. — Darst. v. Diamidodiphenylmethanbasen 335*. — Darst. gemischter Disazofarbstoffe aus Benzidin, bezw. Tolidin und o-Oxy-p-toluyls. 336*. — Darst. blauer Azofarbstoffe 366*. — Darst. v. Alizarinmonosulfos. 447*. — Darst. v. Isobutylphenol-, bez. Kresoljodiden 448*. — Darst. v. amidobenzylierten Basen 448*. — Darst. v. Methyl- u. Äthylphenacetin 510*. — Darst. violetter u. blauer Azofarbstoffe 511*. — Darst. roter basischer Farbstoffe aus Benzil u. Nitrobenzilen 511*. — Darst. blauer Azofarbstoffe 511*. — Darst. gemischter Azofarbstoffe 512*. — Darst. grüner bis blauer Azofarbstoffe d. Triphenylmethanreihe 575*. — Darst. blauer bis grünblauer Azofarbstoffe aus Tetrazodiphenyl 872*. – Darst. v. beizenfärbenden Hydrazinfarbstoffen aus Dioxyweins. 888*. — Darst. echter Azofarbstoffe für Färberei u. Druck aus Amidocarbonss. 919*.
Farbwerk, Griesheim a. M., Nötzel (Wm. u. Co.), Darst. von symmetrischem Diamidodiphenylthioharnstoff 664*. — Darst. wasserlöslicher blauer Farbstoffe aus phenylierten Rosanilinen 855*. — Safraninartige Farbstoffe 952*.
Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning, Darst. v. Phenylhydrazinderivv. 48*. — Darst. blaugrüner Farbstoffe aus d. Malachitgrünreihe 288*. — Darst. v. Farbstoffen 512*. — Darst. grauer Farbstoffe aus Nitrosodialkylanilin mit 1-5-Dioxynaphtalin 832*. — Darst. v. Acetondioxalsäureäther 855*. — Darst. v. Verbb., welche die Atomgruppe CS enthalten 888*. — Darst. v. Diphenyldiamidodiphenylmethan 888*. — Aromatische Nitro- u. Nitrosoketone 952*.
Farr (E. H.) u. Wright (R.), Jaborandi-Tinktur 485.
Faworsky (A.), Isomerisationserscheinungen d. ungesättigten Kohlenwasserstoffe 615.
Feer (A.), Bildg. v. Azofarbstoffen (auf d. Faser) 328.
Feit u. Kubierschky, Darst. v. Bromwasserstoffs. 789.
Ferche (J.), Benzol 925.
Fermi (C.), Leimgelatine als Reagens zum Nachw. tryptischer Enzyme 87. — Reinigung d. Oberwässer 824.
Ferratini, siehe: Zatti (C.).
Ferreira da Silva (A. J.), Ammoniumselenit als Reagens auf Alkaloide 228. — Gelbes Quecksilberoxyd in d. Weinanalyse 283.
Fick (A.), Theorie d. Labwrkg. u. Blutgerinnung 37.
Fick (W.), Einige bei d. Einw. isolierter Leberzellen auf Hämoglobin od. Eiweifs entstehende harnstoffähnliche Körper 666.
Fileti (M.), Konst. d. Cymols 534.
Fischer (B.), Dermatol 487.
Fischer (E.), Ein neues Isomeres der Schleims. u. d. sogenannte Paraschleims. 295. — Konfiguration d. Traubenzuckers 421. 798.— Spaltungsprodd. d. Leims 712.
Fischer (E.) u. Stahel (R.), l-Sorbit 345.
Fischer (F.), Goldiger Schiller auf Hohlglas 313.
Fischer (O.) u. Busch (M.), Eine neue Klasse v. fluoreszierenden Farbstoffen d. Chinoxalinreihe 172. 817.
Fitzgerald, Theorie d. Lsgg. 5.
Flausand (G.), siehe: Curie (J.).
Fleissner (F.), siehe: Lippmann (E.).
Fock (A.), Krystallformen d. tetra- u. d. pentathionsauren Kaliums 522.
Fock (A.) u. Klüss (K.), Thioschwefelsaure Salze 49.
v. Fodor, Immunität durch Alkalisation 716.
Fölsing (A.), Klärung u. Entfärbung v. Gerbstoffextrakten u. Lohbrühen 48*. 96*.
Förster (F.), siehe: Mylius (F.).
Förster (O.), Indikatoren 186.
Fokker (A.), Einw. d. Chloroforms auf Protoplasma 262.
de Forcrand, Konst. u. Bildungswärme d. basischen Erythrate 12.
Forret (J. A.), Auswaschen leicht oxydierbarer Niederschläge 773.
Forsell (G.), Einw. d. Äthylendiamins auf d. Dibrombernsteinsäureester 155. — Einw. d. Äthylendiamins auf Thioamide 163.
Forster (J.), u. Ringeling (H. G.), Beschaffenheit d. Kiel- od. Bilschw. 583.
Forster (M. O.), siehe: Meldola (R.).
Forte (O.), siehe: Oglialoro (A.).
Fouqué (F.), Nekrolog auf Silvestri 96°.
Fouqué (F.) u. Lévy (M.), Künstl. Darst. eines glimmerführenden Trachyts 678.
Fragner (K.), Amaryllin u. Belamarin, zwei neue Alkaloide 68.

Frank (A. B.), Ein in einem Rohzuckernachprod. gefundener gefärbter Pilz 707.
Frankenbacher (A.), siehe: Jakobson (P.).
Freda (G.), Salzsublimationen vom Vesuv 877.
Freer (P. C.), Konst. aliphatischer Ketone u. Einw. v. Natrium auf Aceton 116.
Freer (P. C.) u. Higley (G. O.), Einw. v. Chlorkohlensäureäther auf Acetonnatrium 117.
Freinkel (M.), siehe: Kehrmann (F.).
Frenzel (J.), Verdauung lebenden Gewebes 762.
Fresenius (W.), Einführung d. wahren oder Beibehaltung d. Mohr'schen Liters in d. Mafsanalyse 884.
Freudberg (A.), Alkaleszenz d. menschlichen Blutes 762.
de Freudenreich (E.), Neuer Bacillus im Käse 550.
Freund (A.), Vogelbeersaft u. Bildung d. Sorbose 121.
Freund (M.) u. Dormeyer (C.), Hydrastin (XI.) 757.
Freund (M.) u. Lenze (F.), Darst. des letzten unbekannten Amylalkohols 526. — Ein Polymerisationsprod. d. Trimethylacetonitrils 530.
Freyss (G.), siehe: Brasch (R.).
Fricker (G. C.), Reinigen u. Ausglühen v. Eisen u. Stahl 399*.
Friedel (C.), Nesquehonit 78.
Friedel (G.), Serpentin v. Brewster 138.
Fritsch-Kreidl, Aräopyknometer 907. — Siehe: Kreidl-Fritsch.
Fröhner u. Kundsen, Geniefsbarkeit d. Fleisches vergifteter Tiere 392.
Fröhlich (O.), Ozon 523.
Fromm (E.), siehe: Baumann (E.).
Fromm (O.), Basalte aus d. Gegend v. Kassel 679.
Fromme (A.), Beziehung d. metallischen Eisens zu den Bakterien 180.
Fuchs, Phtals. 28.
Fülles (P.), Unters. d. Bodens in d. Umgebung v. Freiburg i. B. 182.
Futterer (K.), Ganggranite von Grofssachsen 210.

Gabriel (S.), Hofmeister's krystallinisches Eieralbumin 68. — Einfl. d. Dämpfens auf d. Nährwert d. Lupinen 205. — Entbittern d. Lupinen 769.
Gabriel (S.) u. Aschan (W.), Natur eines Produktes d. Eiweifsfäulnis 31.
Gaillot, Wert u. Analysen gefrorener Rüben 316.
Gablewsky (P.), Diphenylenoxyd 662.
Galezowski, Pyoktanin u. Benzophenoneïd 33.
Galky u. Paak, Vergiftung durch Wurst u. Fleisch 69.
Ganswindt (A.), Konst. d. Wassermoleküls 3.
Gardner (J. A.), siehe: Marsh (J. E.).
Garelli (F.), Oxime einiger Ketone. d. aromatischen Reihe 859.
Garnier (J.), Transport v. metallischem Eisen u. Nickel durch Kohlenoxydgas 416.
Garret (J. H.), Einw. v. W. auf Blei 720.
Garrigon, Mineralwässer 216.
Garros (F.), Einige Gummiarten u. Pektinsubstanzen 577.
Gattermann (L.), Isolierung aromatischer Sulfoss. 345. — Siehe: Schmidt (R. E.).
Gautier (H.) u. Charpy (G.), Einw. d. Salpeters. auf Eisen 249.
Gawalowski (A.), Normalgewichtssatz für feinste chem.-analytische u. physikalische Wägungen 97. — Cylinder mit Überlaufgefäfs 292. — Hollundersaft als Indikator in d. Mafsanalyse 497. — Klotzhalter für Wasch-, Trocknungs- u. Absorptionsröhren 905.
Gay (F.), Gefälschter Safran 587.
Gaze (R.), Propionsaure Salze 691.
Géduld (R.), Die Glykase 323.
Geigy (J. R. u. Co.), Darst. eines gelben Farbstoffes aus d. Diazoverb. d. Dehydrothio-p-toluidinsulfos. 366*.
Geisenheimer (G.), Doppelchloride u. Bromide d. Iridiums u. Phosphors 152.
Gelzer (C.), siehe: Arata (P.).
Genvresse, Gechlorte Derivv. d. Acetessigesters 577.
v. Georgievics (G.), Oxydationsverss. in d. Chinolinreihe 543.
Gerard (P.), Berechnung d. Saccharose neben Raffinose 731.
Gerber (N.), Sterilisierte Milch u. Milchschokolade 480.
Gerlach (V.), Lysol 135. — Denaeyer's Fleischpepton 673.
Gernez (D.), Verbb. d. Mannits mit den sauren Molybdaten v. Ammoniak u. Natron 295.
Gesellschaft für Chemische Industrie, Darst. roter Farbstoffe aus der Gruppe d. Bernsteinsäurerhodamins 288*.
Gewerkschaft Messel, Darst. v. Tumenolsulfos. u. -sulfon 336.*
Geyer (G.), Geologische Aufnahmen im Gebiete d. Spezialkartenblattes Murau 82.
Ghira (A.), siehe: Anderlini (F.).
Giacosa (P.), Sekretion v. Agelastica Alni 554.
Gibbs (W.) u. Reichert (E. T.), Unters. über d. Einw. v. chem. Verbb., die in bestimmten Beziehungen zu einander stehen, auf Tiere 126. 390.
Giesel (F.), Neues Alkaloid d. javanischen Cocablätter 488.

Gigli (T.), Durch Wasserstoff reduziertes Eisen 451. — Best. d. Kaliumjodats in Kaliumjodid 723.
Gillette, siehe: Atkinson.
Gintl (W.) Hopfenanalyse 326.
Giorgis (G.), Einw. v. Wasserstoffsuperoxyd u. mit Kohlens. gesättigtem W. auf Magnesium 247. — Analyse eines Quarzsandes vom Monte Soratte 871.
Girard (A.), Vernichtung d. Peronospora Schachlii durch Kupferverbb. 492.
Girard (A. Ch.), siehe: Müntz (A.).
Girard (J.), Verb. v. Campher u. Naphtalin 671.
Gladstone (J. H.), Molekularrefraktion und -Dispersion verschiedener Substanzen 2. — Theorie d. Lsgg. 5. — Molekularrefraktion u. -dispersion 243.
Glücksmann (C.), β-Trimethyläthylidenmilchs. 796.
Göldner (M.), Desinfektion 825.
Goessmann (C. A.), Fütterungsverss. mit Milchkühen 208.
Göttig (Ch.), Chlorhydrinester d. m-Oxybenzoës. 747.
Goldmann (F.), Europhen, ein neuer Jodoformersatz 486.
Goldschmidt (C.), siehe: Bamberger (E.).
Goldschmidt (H.) u. Brubacher (R.), Oxyazokörper 427.
Goldschmidt (H.) u. Kjellin (C.), Isomere p-Nitrobenzaldoxime 807. — Additionsprodd. d. Stickstoffäther v. β-Aldoximen 861.
Goldschmidt (H.) u. Stöcker (H.), Homologen d. Benzhydrylamins 809.
Goldschmidt (V.), Projektion auf eine andere als die normale Ebene 336°.
Goldschmiedt (G.), Opians. 930.
Goldschmiedt (G.) u. Egger (L.), Einw. v. Cyankalium auf Opiansäureäthylester 299.
Goldschmiedt (G.) u. Jahoda (R.), Reaktionsprodd. v. Benzylamin u. Glykolchlorhydrin 301. — Die in den Blumenblättern v. Gentiana verna enthaltenen Substanzen 949.
Gondoin (J.), Chlornatriumbest. im Weine 508.
Gooch (F. A.) u. Gruener (H. W.), Best. d. Antimons 726.
Gooch (F. A.) u. Smith (C. G.), Best. d. Chlorate 723.
Goodwin (R.), siehe: Chittenden (R. H.).
Gossio, siehe: Sclavo.
Gottlieb (R.), Ausscheidungsverhältnisse d. Eisens 41.
Grabau (L.), Darst. v. metallischem Natrium durch Elektrolyse v. Kochsalz 96*.
Gräben (C.) u. Landriset (A.), Einw. v. Cyankalium auf Phtalaldehyds. 425.
Gräbe (C.) u. Philips (A.), Oxydation d. Alizaringrüns u. d. Alizarinindigblaus 432.
Gräff (F.), Gestein d. Mondhalde im Kaiserstuhl 830.
Graf & Co., Ozonöl 192.*
Graffenberger (L.), Zus. d. Kaninchenknochen im hohen Alter 258.
De Gramont (A.), Künstl. Darst. d. Datoliths 560.
Grandmougin (E.), siehe: Nölting (E.).
Grassi-Cristaldi (G.), siehe: Gucci (P.).
Grauer (E.), Wrkg. d. Magnesia in Portlandcementen 780.
Green (A. G.), siehe: Brooke.
Gregory, siehe: Cole.
Gréhant (N.), Physiologische Studien über d. Kohlenoxyd 633.
Griffiths (A. B.), Direkte Absorption v. Ammonsalzen durch Pflanzen 820.
Grimaux (E.) u. Arnaud (A.), Chinäthylin 308.
Grimaux (E.) u. Lefèvre (E.), Nitroderivv. d. Dimethyl-o-anisidins 933.
Griner, Dimethyldiacetylen 421.
Grittner (A.), Zerstörung imprägnierter Schwellen durch Eisen 445.
Gronwald, siehe: Neuhaus.
Gross (H.), siehe: Lellmann (E.).
Gross (Th.), Thermodynamik chem. Vorgänge 833.
Gruener (H. W.), siehe: Gooch (F. A.).
Grünert (A.), Fermentative Wrkg. des Dünndarmsaftes 638.
Grünhut (L.), Best. d. Alkohols 231.
Grüning (W.), Eisenpeptonat 129.
Guareschi (J.), Platinsulfocyanide u. Sulfocyanplatinate 620.
Gucci (P.) u. Grassi-Cristaldi (G.), Derivv. d. Santonins 546.
v. Gümbel (C. W.), Meeresgrundablagerungen 213. — Thermen v. Bormio 566.
Günsburg (F.), Pseudoephedrin 201.
Günther (T.), Zwei Formeln zur Beurteilung v. Milchfälschung 603.
Guerbet, Einw. v. unterchloriger Säure auf Campher 628.
Guignet (Ch. E.), Umwandlung der Galluss. u. d. Tannins in Benzoës. 464.
Guillaume (Ch. E.), Korrektion wegen d. herausragenden Fadens v. Quecksilberthermometern 98.
Guillaume-Gentil (B.), Nachw. u. Best. d. wichtigsten Eiweißkörper i. Harne 591.
Gunning (J. W.), Best. d. Raffinose 730.
Gunning (J. W.), Darst. v. Raffinose aus Melassen 798.
Guntz, Silberchlorür 152. — Wrkg. d. Lichtes auf Silberchlorid 418. — Bemerkungen über eine Abhandlung v. Richards 612.
Gutknecht (H.), Beschaffenheit v. Katechin 440. — Blauholzpräparat 441.

Guye (Ph. A.), Best. d. Molekulargewichts beim kritischen Punkte 411. — Molekulare Dissymmetrie 909.

H., Kohlen- u. Koksaschen als Düngemittel 490.
Hähle (H.), Neue Darstellungsweise v. Phenoldicarbons. 346.
Hähle (H.), siehe: Schmitt (R.).
Häussermann (C.), Explosive Eigenschaften d. Trinitrotoluols 898.
Hagemann, Reinigung d. Abwässer 71.
Hager (H.), Spermin u. Wert dess. 70.
Hahn (A.), Thomsonit v. Mettweiler 140.
Hahn (M.), Einfl. d. Sulfonals auf d. Eiweifszerfall 389. — Tuberkulin 717.
Haines (R.), Analyse eines artesischen Brunnenw. 479. — Ammoniakprozefs in d. Wasseranalyse 497. — Prozentische Jodaufnahme des Schmalzes nach der Hübl'schen Methode 506.
Hairs (E.), siehe: Jorissen (A.).
Haitinger (L.), Emissionsspektra d. Neodym- u. Praseodymoxyds u. neodymhaltende Leuchtsteine 791.
Hall (J.), Fabrikation v. Farbstoffen 398*.
Haller (A.), Einw. d. Natriumalkoholate auf Campher 179. 348. — Verbb. d. Camphers mit d. Aldehyden 849. — Alkylierte Cyancampher 850.
Haller (A.) u. Held (A.), Chloracet- u. Cyanacetessigester 114.
v. Hamm (P. R.), Sterilisierung 272.
Hammer (H.), Desinfizierende Wrkg. der Kresole 550.
Hanriot, Einw. d. Hydroxylamins auf d. Ketonitrile 17. — Propionylpropionitriloxim 196. — Bromoxazolon 661.
Hansen (E. Ch.), Physiologie u. Morphologie d. alkoholischen Fermente 28. 759.
Harker (A.), Vulkanische Balagesteinsgruppe in Caernarvonshire 878.
Harmsen, siehe: Bertsch.
Harrow (G.), Best. d. Nitrate in Trinkwässern 278.
Hart (F.), siehe: König (J.).
Hartmann (A.), siehe: Liebermann (C.).
Hartung (L.), Hexamethylenamin 118.
Hartwell (J. A.), siehe: Chittenden (R. H.).
Hasenclever (R.), Sodafabrikation im Jahre 1890 191.
Haswell (A. E. u. A. G.), Darst. einer schwarzen, rostschützenden Patina auf Metallen 447*. — Galvanische Bronzierung v. Eisen u. Stahl 682.
Hausser, Nitrosulfobenzoës. 926.
Haussmann (F. W.), Lsg. d. bernsteinsauren Eisens 129.
Haycraft (J. B.), Best. d. Harns. im Harn 92.
Hazen (A.) u. Clark (H. W.), Best. der Nitrate im W. 499. 889.
Headden (W. P.), Zwei Phosphate v. d. Black Hills 76.
Hecht (H.), Die Thone v. Briesen, Johnsdorf, Korbel-Shotta etc. 314. 439.
Hedin (S. G.), Prodd. d. tryptischen Verdauung d. Fibrins 712.
Heermann (P.), Nitroderivv. d. α-Naphtoläthyläthers 628.
Hefelmann (R.), Vorrichtung zum Abwägen v. Ölen 495.
Hehner (O.), Einfl. d. Bors. auf d. peptische Verdauung 397. — Best. d. Bors. 503. — Verh. d. Butters. gg. alkalische Permanganatlsg. 918.
Heidenhain (R.), Zur Lehre v. d. Lymphbildg. 125.
Heidepriem (O.), siehe Just (T. W.).
Heilborn (E.), Ausdehnung d. Fll. durch d. Wärme 1. — Zusammenstellung der bisher ermittelten kritischen Daten d. Fll. 105.
Heine (H.), Grünfutterpflanzen 336*.
Heinz (R.) u. Liebrecht (A.), Dermatol 274.
Heise (R.), Chromönoskop v. Chanel 587.
Helbig (Ph.), Bertling (H.) u. Reineke (F.), Darst. eines säurebeständigen Firnisses 96*.
Held (A.), siehe: Haller (A.).
Hell (C.), Pimelins. 14.
Hell (C.) u. Sadomsky (J.), Neue Derivv. d. Stearins. 421. — Cyanstearins., Hexadekylmalonamins. u. Hexadekylmalons. 795.
Heller (G.), Einw. v. Kohlenoxysulfid, Phosgen u. Chlorkohlensäureester auf Phenylhydrazin 468.
Helmhacker (R.), Vork. u. Produktion d. Platins am Ural 144*.
v. Hemmelmayr (F.), Oxydation d. Natriumalkoholate durch d. Sauerstoff d. Luft 154. — Methylenderivv. d. Harnstoffes u. Thioharnstoffes 297.
Hempel, siehe: Alberti.
Henderson (G. G.), Diphenylisobernsteins. u. β-Diphenylpropions. 754.
Henius (M.), siehe: Wahl (R.).
Henkel (Th.), Citronens. als normaler Bestandteil d. Kuhmilch 259.
Henle siehe: v. Miller (W.).
Henrivaux, siehe: Coquillion.
Henry (P.), Direkte Synthese d. primären Alkohole 690.
Hepworth-Collins (W.), Graphit 877.
Heräus (W. C.), Das reine Platin und einige seiner Legierungen 371.
Herbabny (J.), siehe Claus (A.).
Herles (F.), Gleichzeitige Best. d. Saccharose u. Raffinose 747.
Hermite (D.), Elektrochem. Bleichverfahren für Wachs 574.

Herrmann (O.) u. Weber (E.), Kontaktmetamorphische Gesteine d. westlichen Lausitz 881.
Hertel, Phenocollum hydrochloricum 133.
Hertel (J.), Tuberkulin 717.
Herter (M.), Zweckmäfsige Verwendung d. minderwertigen Fleisches 870.
Hertwig (O.), Physiologische Grundlage d. Tuberkulinwrkg. 667.
Herzfeld (A.), Bekämpfung d. Kalksalze in d. Säften d. Rübenzuckerfabrikation 238. — Diffusionsverss. 239. — Pektinsubstanzen 618. — Auftreten rotfärbender Pilze im Rohzucker 708.
Herzfeld (A.) u. Krone (W.), Zuckerbest. durch Inversion mit Oxals. 730.
Herzfeld (A.) u. Paetow (U.), Anw. d. Fluorverbb. zur Verhinderung d. Invertzuckerbildg. 683.
Herzfeld (A.) u. Wehrspann (G.), Ursache d. Rückganges d. Alkalität, sowie die Entfärbung geschwefelter Säfte während d. Verdauung 683.
Herzig (J.), Euxanthon 300. — Quercetin u. seine Derivv. 306. 307.
Hess, Schafer u. Bondzynski, Veränderungen d. Milch bei Milchfehlern u. Euterentzündungen 482.
Hesse (O.), Cocablätte u. ihre Alkaloide 176. 546. — Verh. d. Cupreïns u. Chinins zu Jodmethyl 945. — Isocinchonin 946.
Heuser (A.) u. Stöhr (C.), Methylierte Dipyridyle 865.
Heusler (F.), Verh. d. Zimmtaldehydes gg. saure, schwefligsaure Alkalien 160.
v. Heyden (F.) Nachfolger, Reindarst. v. Guajacol u. Kreosol 144*. — Darst. v. Phenoldicarbonsäureestern 448*.
Heyer (C.), Handelsanalyse v. Melasseschlempekohle 598.
Heymann (B.), Synthese v. Indigodisulfos. 61.
Heyroth (A.), Reiseausrüstung für Zwecke d. Entnahme u. bakteriologischen Unters. v. Wasserproben 581. — Prefskohlen 584.
Hibsch (J. E.), Nephelindolerit 682.
Hidden (W. E.), Mineralogische Notizen 78.
Hidden (W. E.) u. Mackintosh (J. B.), Vork. v. Polykras in Nord- u. Südkarolina 77. — Mineralogische Notizen 78.
Higley (G. O.), siehe: Freer (P. C.).
Hilgenstock (G.), Schwefelabscheidungsverfahren 896.
Hilger u. v. Raumer, Quecksilbergehalt d. Luft in Spiegelbeleganstalten 484.
Hiltner (L.), siehe:. Nobbe (F.).
Hinrichs (G.), Berechnung d. Siedepunkte u. Schmelztemperaturen d. normalen Paraffine 100. — Ein allgemeiner Satz, welcher d. Temperaturen d. Zustandsänderung als einfache Funktion d. chem. Konst. d. Stoffe für jeden Druck berechnen läfst 100. 834. — Berechnung des Siedepunktes einer beliebigen Fl. unter jeglichem Druck 834. — Berechnung d. Molekularvolums 836. — Best. d. Verkettung d. Kohlenstoffatome in d. organ. Verbb. 836.
Hinsberg (O.), Benzolsulfamide u. gemischte sekundäre Amine 751. — Siehe: Autenrieth (W.).
Hinsdale (S. J.), Kolorimetrische Methode zur Best. d. Gallusgerbs. 594.
Hirsch (R.), Darst. v. zwei Nitro-β-naphtylaminen 511*. — Darst. v. Phenyläther u. Oxydiphenyl, sowie deren Homologen 644*. — Darst. v. alkyliertem Oxydiamidotriphenyl 920*. — Siehe: Dawson (J.).
Hirschfeld (F.), Grundsätze d. Ernährung 257.
Hirschsohn (E.), Prüfung ätherischer Öle 590. 729. 777.
Hirst (B. C.), Vollkommener Ersatz für Frauenmilch 556.
Hittcher, Butterseparator 870.
Höfer (H.), Entstehung d. Erdöls 83.
Hof (J.), Keramohalit v. Tenerifa 359.
Hoff, siehe: van't Hoff.
Hoffa, Fäulnisbakterien 179.
Hoffmann (E.), Oxime halogenierter Benzophenone 662.
Hofmeister, siehe: Ellenberger.
Holde, Hübl'sche Jodadditionsmethode 591. — Unters. v. Olivenöl auf Erdnufsöl 601.
Holleman (A. F.), Knallquecksilber 614.
Holliday (R.), Darst. eines neuen Hydroxychinons 398*.
Holm (G.), Pyrosmalit 829.
Holmes (J. H.), p-Xyloldisulfos. 429.
Homans (J.), Steltzner (R.) u. Sukow (A.), Derivv. d. Truxills. 811.
Homfrey (D.), siehe Allen (A. H.).
Hoogewerff (S.) u. Van Dorp (W. A.), Einw. d. alkalischen Hyprobromite auf einige Imide u. auf das Phtaldiamid 164.
Horbaczewski (J.), Bildg. d. Harns. u. Xanthinbasen im Säugetierorganismus 552.
Horton-Smith (P.), Zus. u. Wrkg. d. peptonisierten Milch 668.
Hotter (E.), siehe: Nobbe (F.).
Howell (E. E.), Neue Meteoriten 216.
Howitz (H.), siehe: Claus (A.).
Hueppe (F.), Milchsterilisierung 722.
Hugel (R.), Auer'sches Gasglühlicht 441.
Hugershoff (F.), Neue Spiritusgebläselampe 641. — Gaskochofen 738.
Hughes (F.), siehe Meldola (R.).
Hugounenq (L.), Neues Extraktionsverfahren d. Farbstoffes v. Naturweinen 440.
Hugounenq (L.) u. Eraud, Ein durch

Mikroben aus blennorrhöischem Eiter abgeschiedenes Toxalbumin 550.
Hultgren u. Landergreen, Ausnutzung v. Margarine, Butter u. hartem Roggenbrot im Darm d. Menschen 477.
Hummel, Wrkg. d. Lichts auf Farben 684.
Hussak (E.), Kubischer Pyrop u. mikroskopische Diamanten aus Brasilien 871.
Hybinette (V.), Neue Spritzflasche 98.
Hyde (A. W.), siehe: Coomes (M. F.).

Iddings (J. P.), Obsidian Klippe 876.
Iddings (J. P.) u. Penfield (S. L.), Mineralien d. Hohlräume d. Rhyoliths v. Glade Creek, Wyoming 397.
Igelström (L. J.), Plumboferrit 140.
Illing, Sanitäre Charakteristik d. Zuckerfabriksabwässer 72.
Imhäuser (A.), siehe: Auwers (K.).
Immel (F.), siehe: Claus (A.).
Immerheiser (C.), Darst. v. Nitro-β-naphtylamin-α-sulfos. 448*.
Immerwahr (R.), Toxalbumine im menschlichen u. tierischen Organismus 556.
Isaachsen (D.), Farbänderung v. Salzsgg. 405.
Itallie, siehe: Van Itallie.

Jablin-Gonnet, Einw. v. Benzylchlorid auf m-Xylidin 303.
Jackson (L.), siehe: Baeyer (A.).
Jacobi (C.), Schicksal der in d. Blut gelangten Eisensalze 713.
Jacobson (P.) u. Frankenbacher (A.), Bildungsprozesse v. aromatischen Thioanhydroverbb. 54.
Jähne (O.), Darst. eines pyrophosphathaltigen Düngemittels 640*.
Jäger (H.), Verbreitung d. Typhus durch Kontagion u. Nutzw. 267.
Jahns (E.), Alkaloide d. Arekanufs 818.
Jahoda (R.), Ein im Thran vorkommender stickstoffhaltiger Körper 115. — Siehe: Goldschmiedt (G.).
Jastrowitz (M.), Trommer'sche Probe 263.
Jay (R.), siehe: Baeyer (A.).
Jenkins (H. C.), Elektrolyse v. Legierungen 787.
Jeremejew (P.), Helvin 828.
Jesser (L.), Ablagerung aus einem Kondenswasserleitungsrohre 779.
Joachim (J.), siehe: Claus (A.).
Jörgensen (S. M.), Luteorhodiumsalze 371. — Luteo- u. Roseonitrate 372.
Johanson (E.), Fruchtentwickelung v. Pirus salicifolia L. 380.
v. John (C.), Mineralw. vom Gaisberg bei Salzburg 682. — Chem. Analyse d. Friedrichsquelle v. Zeidelweid bei Sandou 881.
Johnson (G. St.), Organische Basen in d. Fleischbrühe 270.
Johnstone (W.), Verh. d. Butters. gg. alkalische Permanganatlsg. 919. — Siehe: Wanklyn (J. A.).
Jolles (A. F.), App. zur quantitativen Best. d. freien Salzs. im Magensafte 219. — Nachw. v. Jodsalzen in d. Harne 234.
Jolles (A.) u. Wallenstein (F.), Bleichverss. an tierischen Fetten 686.
Joly (A.), Osmium 252.
Joly (A.) u. Leidié (E.), Nachw. und Trennung d. Platinmetalle 225.
Jones (Ch.), Siedepunktsbest. mit kleinen Substanzmengen 289.
Jorissen (A.) u. Hairs (E.), Linamarin, ein neues Blaus. lieferndes Glykosid 702.
Joulin (S.), Helixin 176.
v. Jüptner (H.), Energie u. Ausnützbarkeit fester, flüssiger u. gasförmiger Brennmaterialien 331.
Juillard (P.), Türkischrotöle 327.
Juillard (P.) u. Curchod, Molekulare Erniedrigungen d. Phenols 657.
Juillard (P.) u. Tissot (G.), Darstellung v. Hydrobenzoin u. v. Desoxybenzoin 166.
Jumelle (H.), Entwickelung v. Sauerstoff aus Pflanzen bei niederen Temperaturen 256.
Junk (C.), Rostschutztechnik 899.
Just (T. W.), Weiler (R.) und Heidepriem (O.), Eine verbesserte Tinte 400.
Just (R.), siehe: Lellmann (E.).

K. (O.), Wert der sterilisierten Milch für die Versorgung grofser Städte 393.
Kachler (J.), Trockene Destillation von Silbersalzen organ. Säuren 795.
Kahlbaum (G. A. W.), Eine Bemerkung 411.
Kalb (G. W.), Chem. Zus. u. Konst. des Turmalins 874.
v. Kalecsinszky (A.), Mitteilungen aus d. chem. Laboratorium d. kgl. ungar. geolog. Anstalt 79.
von der Kall (H.), Einw. v. Senfölen u. Isocyansäureäthern auf d. Hydroxylamin 462.
Kalle & Co., Färben v. Leder 367*.
Kanonnikoff (J. J.), Spezifische Drehung von Zuckerarten 851.
Karlinsky (J.), Unterss. über d. Temperatursteigerung in beerdigten Körperteilen 34.
Kassner (G.), Darst. und Verwendung von Sauerstoff für Beleuchtungszwecke 441. — Darst. von Sauerstoff 446*.
Kast (A.) u. Mester (B.), Stoffwechselstörungen nach Chloroformnarkose 478.
Katzenstein (G.), Einw. d. Muskelthätig-

keit auf d. Stoffverbrauch d. Menschen 388.
Katzer (F.), Geologische Beurteilung der Trinkwässer v. Wrschowitz bei Prag 882.
Kaufmann (P.), Neue Anw. d. Safranins 185. — Ein neuer Nährboden f. Bakterien 582.
Kayser (E.), Eine Laktose vergärende Hefe 548.
Kayser (H.), Diffusion und Absorption durch Kautschuk 404.
Kayser (R.), Kapillaranalyse 493.
Kayser (W.), siehe: Reissert (A.).
Kehler (L. F.), Best. d. Stickstoffs in Nitraten 278.
Kehrer (E. A.), siehe: Ludwig (A.).
Kehrmann (F.) u. Freinkel (M.) Komplexe anorganische Säure 525.
Kehrmann (F.) u. Messinger (J.), Azoniumbasen 165. — Berichtigung 165. — Beziehungen d. Eurhodine zu den Indulinen und Saffraninen 304.
Kehrmann (F.) und Pickersgill (N.), Grüne Farbe bei der Elektrolyse salzsaurer Kobaltsalze 525.
Keim (W.), Das Reifen der Kirschfrucht 820.
Keit (E.), Erucas. aus Rüböl 293.
Keller (A.), Einw. aromatischer Carbodiimide auf Orthodiamine 805.
Keller (H.), Einfl. d. Soolbäder u. Süfswasserbäder auf den Stoffwechsel des Menschen 124.
Keller (H. F.), siehe: Smith (E. F.).
Kellner (O.), Kozai (Y.), Mori (Y.), Veränderungen der Futtermittel beim Einsäuern 207.
Kellner (O.), Kozai (Y.), Mori (Y.) u. Nagaoka (M.), Düngungsverss. mit Reis 674.
Kemp (J. F.) Gestreifte Magnetitkrystalle aus Minneville 141.
Kern u. Sandoz, Darst. eines wasserlöslichen blauen Farbstoffs aus Gallocyanin 336*. — Darst. wasserlöslicher blauer Farbstoffe aus Gallocyanin 575*. — Darst. blauer Farbstoffe aus Prunce und Gallaminblau 784*.
Kertész (A.), Darst. neuer unlöslicher Azofarben auf Baumwolle 329.
Ketjen (L.), Beseitigung u. Verwertung d. Fäkalstoffe 44.
Kikuchi (Y.), siehe: Sekiya (S.).
Kinzel (W.), Oxydationsprodd. d. p-Phenetidins 578.
Kipping (F. S.) u. Mackenzie (J. E.), $\alpha\alpha'$-Dimethyl-$\alpha\alpha'$-diacetylpimelinsäureäthyläther 294. 374.
Kirchner (M.), Einw. d. Chloroforms auf d. Bakterien 709.
Kirdby, Safranfälschung 286.
Kissling (R.), Acidität verschiedener Fett- und Schmierstoffe 442. — Gewichtsveränderungen der fetten Öle an der Luft 444.
Kitasato (S.), Tetanusgift 180.
Kizner (N.), Hydrogenisation d. Benzols 854.
Kjeldahl (J.), Anw. v. Quecksilberoxyd in der Elementaranalyse 723. — Cholin als Bestandteil des Bieres 781.
Kjellin (C.), siehe: Goldschmidt (H.).
Klauber (A.), Eigenschaften d. α-Metaxylylhydrazins und seine Einwirkung auf Acetessigester 302.
Klaudy (J.), Aluminium 316.
Kleber (Cl.), siehe: Stohmann (F.).
Kleeberg (W.), Einw. d. Formaldehyds auf Phenole 463. 696.
Kleemann (S.), siehe: Börnstein (E.).
Klein (J.), Milch 826.
Klemperer (G.), Stoffwechsel Tuberkulöser unter der Koch'schen Behandlung 718.
Klingenberg (K.), Oxydationen aromatischer Substanzen im tierischen Organismus 39.
Klinger (A.) u. Bujard (A.), Canaigrewurzel 778. — Best. v. Citronens. im Wein 778. — Nachw. von Kochenillepräparaten in gefärbten Würsten 778.
Klinger (H.) u. Standke (O.), Einw. d. Sonnenlichts auf organ. Verbb. 23.
Kloos (J. H.), Unterss. über Gesteine u. Mineralien aus Westindien 879. — Siehe: Otto (R.).
Klüss (K.), siehe: Fock (A.).
Klug (F.), Verdauung d. Vögel 261.
Knauer (F.), Reinigung gebrauchter Objektträger und Deckgläschen 589.
Knietsch (R.), Synthese v. Indigosulfoss. 348.
Knop (A.), Diamantfelder von Jagersfontein 873.
Knüppel, Choleraätiologie 582.
Kobert (R.), Saponinkörper 176. — Parhämoglobin 381 — Schlufswort zu den Arbeiten Kruskal's 546. — Cyanmethämoglobin und Nachw. d. Blaus. 591. — Nachw. v. Fermenten u. Giften im Blute 890.
Koch (H.), Darst. einer Naphtolsultondisulfos. 335*. — Darst. v. Azofarbstoff. aus einer neuen Naphtoltrisulfos. 888*.
Köbner (E.), siehe: Auwers (K.).
Koefoed (E.), Säuren d. Butter 918.
Köhler (H.), Einführung von Säureradikalen in den Kern aromatischer Amine 447*.
König (E.), siehe: Behrend (R.).
König (G.), Unters. der Nahrungsmittel 94. 230. 282. 598.
König (J.), Früchte der Wachspalme als Kaffeesurrogat 395. — Verfälschung v. Wagenschmiere 687.

König (J.) u. Hart (F.), Unters. d. Butter u. d. Fette 235.
Köttnitz (A.), Peptonurie bei Masern 385.
v. Kokscharow (N.), Mineralogie Rufslands 828.
Kolb (M.), Athiologie d. idiopathischen Blutfleckenkrankheit 69.
Koll (A.), Das aus β-Benzylnaphtylamin durch salpetrige Säure entstehende α-β-Benzenylnaphtylendiamin 467.
Koller (G.), Derivv. d. p-Phenylbenzophenons 934.
Kollrepp (A.), siehe: Wohl (A.).
de Koninck (L. L.), Gasometrische Best. d. Sauerstoffes in Gasgemischen 496.
de Koninck (L. L.) u. Lecrenier (A.), Best. d. wirksamen Sauerstoffs in Peroxyden 216.
de Koninck (L. L.) u. Niboul (E.), Best. d. löslichen Chloride, Bromide u. Jodide 85.
Kora-Stojanow (C.), Alkaloide aus d. Samen v. Delphinium Staphis agriae L. 472.
Kosmann (B.), Entstehung u. Zus. d. sogen. basischen Salze 360. — Mineralien aus d. niederschlesischen Erzrevieren 360. — Konstitutions- u. Krystallw. 370. — Gold u. Silber in niederschlesischen Erzen 677. — Siehe: Lange (Th.).
Kossakowsky (L.), Verdunstung 743. — Siehe: Schall (C.).
Kossel (A.), Chem. Zus. d. Zelle 37.
v. Kostanecki (St.), Gentisin 309.
v. Kostanecki (St.) u. Nessler (B.), Synthesen v. Oxyxanthonen 160.
v. Kostanecki (St.) u. Schmidt (E.), Gentisin 309. 548.
v. Kostanecki (St.) u. Zibel (J. D.), Orthooxyazofarbstoffe 162.
Kosturin (S. D.) u. Kraînsky (St. N. B.), Wrkg. d. Fäulnisprodd. u. d. Toxine 33.
Kottenhahn (W.), Metabrombenzophenon u. seine Oxime 663.
Kottmeyer (G.), Erkennung d. Salicyls. 777.
Kouriloff (B.), Superoxyde d. Kadmiums 340.
Kowalski, Oxychinone 377.
Kozai (Y.), siehe: Kellner (O.).
Krämer (G.) u. Spilker (A.), Mineralschmieröle 900.
Krämer (L.), siehe: v. Miller (W.).
Kraînsky (St. N. B.), siehe: Kosturin (S. D.).
Kramer (E.), Rotgefärbter Sprofspilz 707.
Kraus (A.), Methylierung d. symmetrischen Orcins 298. — Einw. d. salpetrigen Säure auf Resorcindiäthyläther u. Triäthylresorcin 801.
Krause (A.) u. Meyer (V.), Langsame Verbrennung v. Gasgemischen 611.
Krauss (A.), Solanum Carolinense L. 672.
Krauss (C.), Trennung u. Best. v. Nickel u. Kobalt 224.
Krawkow (N. P.), Zus. d. Harns u. d. Epidermis bei Psoriasis universalis 264.
Kreidl-Fritsch, Automatischer Saturationgasuntersuchungsapp. 885. — Rauchgasuntersuchungsapp. 886. — Siehe: Fritsch-Kreidl.
Kresling (K.), Blütenstaub v. Pinus sylvestris 710.
Kreutz (F.), Graphit 877.
Krömer (H.), Pseudocumidin 427.
Krone (W.), siehe: Herzfeld (A.).
v. Kroustchoff (K.), Die Tschermak'sche Feldspattheorie 141.
Krüger (M.), Betaïne d. Pyridinbasen 432. — Nachtrag zum Pyridinbetaïn 540.
Krüss (G.), Erbium u. Didym 647.
Krüss (G.) u. Ohnmais (K.), Sulfosalze d. Vanadins 52.
Kruskal (N.), Einige Saponinsubstanzen 543. — Agrostemma Githago L. 545.
Kubierschky, siehe: Feit.
Kühling (O.), Azine d. Harnsäuregruppe 428.
Kühn (M.), Milchchampagner 269. — Fettbest. nach Soxhlet 232.
Kürsten (R.), Bestandteile v. Rhizoma Podophylli 136. — Rhizoma Pannae 276.
Kuhn (F.), Leichenfäulnis 761.
Kundsen, siehe: Fröhner.
Kunkel (A. J.), Eisenresorption 355.
Kuntzmann, Darst. v. Acetylenkupfer 917.
Kunz (G. F.), Eigenschaft d. Diamanten 562.
Kurth (H.), Streptococcus conglomeratus bei Scharlach 581.
Kwasnik (W.), Einw. v. Ammoniak auf Chlorzink 251. — Siehe: Thümmel (K.).
Kwisda (A.), Einw. v. Jodwasserstoff auf einige Amidoss. 850.

Labbé (D.) u. Oudin, Das Ozon vom Standpunkte d. physiologischen u. therapeutischen Wrkg. 555.
Laborde u. Meillière, Curarindarst. 672.
Lachaud (M.) u. Lepierre (C.), Thallium 647. — Bleichromat 648. — Analyse d. Chromgelbs 648.
Ladenburg (A.), Synthese sauerstoffhaltiger Pyridine u. Piperidinbasen 174. — Tropine 177. — Eigenschaften d. Diäthylendiimins 431.
Ladenburg (A.) u. Adam (G.), Ein neues Alkaloid aus Conium maculatum 177.
Lafar (F.), Bakteriologische Studien über Butter 760.
v. Lagerheim (G.), Moschuspilz 35.
Lambert (A.), Optische Best. d. Morphins 233.
Landergreen, siehe: Hultgren.

Landriset (A.), siehe: Gräbe (C.).
Landsberger (R.), Nachweis der sauren Reaktion des Muskels 931*.
Langbein (H.), siehe: Stohmann (F.).
Lange (M.), Trennung v. o- u. p-Toluolsulfos. 510*. — Darst. v. α-Nitro-α-naphtylamin 904*.
Lange (Th.) u. Kosmann (B.) Elektrolylitische Gewinnung v. metallischem Zink 688*.
Laser (H.), Typhusbacillen, Cholerabakterien u. Tuberkelbacillen in d. Butter 582.
Lauber (E.), Verfälschung v. Kaliumdichromat mit Natriumdichromat 327.
Laurent (E.), Wurzelknöllchen d. Leguminosen 709.
Lauth (Ch.), Oxydation d. Azokörper 348.
Lauth u. Dutailly, Seladonporzellan 605.
La Valle (G.). Diopsid v. Borne de Brous 875.
Lavenir (A.), Best. d. optischen Elemente d. Krystalle 137.
Laves (E.), Sulfone in chem. u. physiologischer Beziehung 697.
Lea (M. C.), Allotropisches Silber 152. 793.
Lebedinzeff (A.), Best. d. Kohlens. in d. Luft 221.
Lebel, Doppelsalze d. Chloroplatinate d. Ammoniakbasen 17.
Le Bel (A.), Dimethylaminchloroplatinat 618.
Le Blanc (M.), Elektromotorische Kräfte d. Polarisation 739.
Lecco (M. T.), Die geeignete Form d. Spirituslampen 98.
Lechartier (G.), Mineralbestandteile d. Topinambur 948. — Veränderung in d. Zus. d. Topinambur in verschiedenen Vegetationsperioden 949.
Le Chatelier, Farbenänderung d. Kobaltchlorürs 339. 649.
Le Chatelier (H.), Zweites Prinzip d. Thermodynamik 406. — Molekulare Veränderungen d. Metalle nach ihrer elektrischen Leitfähigkeit 411.
Leclerc, Best. v. Kiesels. bei Ggw. v. Eisen 86.
Lecrenier, (A.), siehe: de Koninck (L. L.)
Leduc (A.), Die Dichten d. Sauerstoffes, Wasserstoffes u. Stickstoffes 413. — Neues Hydrür d. Kupfers u. Darst. reinen Stickstoffes 418. — Ausdehnung d. Phosphors 523. — Zus. d. atmosphärischen Luft 588.
Leffmann (H.) u. Beam (W.), Modifikation d. Reichert'schen Destillationsmethode 509.
Lehmann (K. B.), Hygienische Bedeutung d. Kupfers 721.
Leidié, (E.), siehe: Joly (A.).
Leith (J. L.), Behandlung v. Chlorammonium mit Leblanc-Soda-Rückständen 95*.
— Darst. von Natriumdicarbonat u. Schwefelwasserstoff 367*.
Lellmann (E.) u. Benz (E.), Einige aus Methylphenyl- u. Diphenylharnstoffchlorid dargestellte Körper 376.
Lellmann (E.) u. Grofs (H.), Affinitätsgröfsen der Basen 465.
Lellmann (E.) u. Just (R.), Einige Derivv. d. Piperidins 377. — Verh. einiger Piperidinbasen gg. aromatische Halogenverbb. 378.
Lellmann (E.), u. Lippert (W.), Bildungsweise d. Chinolinbasen 813.
Lellmann (E.), u. Ziemssen (H.), Derivv. d. o- u. p-Toluchinolins 378.
Lemberg (J.), Mikrochem. Unters. einiger Minerale 361.
Lemoine (G.), Chem. Wrkg. d. Lichtes 2.
Lengyel, Ein neuer stickstoffh. Körp. 379.
Lenz (W.), Lysol 765.
Lenze (F.), siehe: Freund (M.).
Leo, Der basische Martinofen mit Magnesiaausfütterung 315.
Leone (T.) u. Magnanini (O.), Nitrifikation d. organ. Stickstoffes 202.
Leonhardt (A.) & Co., Darst. grüner Azinfarbstoffe 511*.
Lepierre (C.) u. Sachaud, Unters. über d. Thallium 450.
Lépine (R.) u. Barral, Best. d. glykolytischen Fermentes d. Blutes 123. — Scheinbare u. wirkliche Glykolyse im Blute 262. — Glykolyse d. zirkulierenden Blutes 476.
Leppla (A.) u. Schwager (A.), Nephelinbasalt 880.
Lepsius (B.), Erfolg verschiedener Klärmethoden zur Reinigung d. Sielw. 72.
Leroy (A. J.), Ein neuer Acetylenkohlenwasserstoff 937.
Le Royer (A.), siehe: Duparc (L.).
Lespieau (R.), Einw. v. Phosphorsäureanhydrid auf Dibromhydrin 295. — Picen 663. — Epidibromhydrin 918.
Lessen, siehe: van Lessen.
Lettenmeyer (L.), siehe: v. Miller (W.).
Lóvy (M.), siehe: Fouqué (F.).
Lewes (V. B.), Analyse d. Leuchtgase 285. — Analyse d. Prodd. d. unvollkommenen Verbrennung 286. — Freiwillige Entzündung d. Kohlen 897.
Lewis (F.), siehe: Thomson (W.).
Leybold's Nachf. (E.), Neue Glasgefäfse 737.
Liebermann (C.), Benzoyl-ψ-tropeïn 434. — Geschichte d. Cocabasen 472. — ψ-Tropin 818.
Liebermann (C.) u. Hartmann (A.), Kondensation d. Allozimmts. mit Phenolen 810.
Liebermann (C.) u. Sachse (H.), Dijodzimmts. 810.
Liebermann (L.). Chem. Prozesse in d. Magenschleimhaut 383. — Chem. Verh.

d. Nierenparenchyms 384. — Phosphorsäuregehalt d. Pferdeharns 386.
Liebrecht (A.), siehe: Heinz (R.).
Liebreich (O.), Toter Raum bei chem. Reaktionen 609.
Liechti (P. R.), Mangostin 202. — Fruchtschalen d. Garcinia Mangostana 710.
Lietzow, Anw. d. Flufss. u. d. schwefligsauren Kalkes 605.
Likiernik (A.), Lupeol 36. 758. — Bestandteile d. Samenschalen v. Pisum sativum u. Phaseolus vulgaris 36. — Siehe: Schulze (E.).
Limb, (C.), Elektrolyse v. reinem Bariumchlorid u. einem Gemisch v. diesem mit Kochsalz 246.
Limpricht (H.), Azoverbb. 59.
Linck, (G.), Ätzfiguren am Sylvin 358.
Lindeman (Th.), Einwirkungsprodd. v. Epichlorhydrin auf Phenole 345.
Lindsay (R. C.), Darst. v. Leuchtgas 400*.
Lindström (G.), Idokras 829.
Linebarger (C. E.), Hydroxanthranol 471.
v. Lingelsheim, Morphologische, kulturelle u. pathogene Eigenschaften verschiedener Streptokokken 256.
Linossier (G.), Zers. d. inaktiven Milchs. durch Schimmelpilze 293.
Lintner (C. J.), Isomaltose im Biere u. in d. Würze 608.
Lintner (C. J.) u. Bungener (A.), Chemie des Hopfens 710.
Lintner (C. J.) u. Düll (G.), Stärkebest. in Cerealien 732. — Gerstengummi 799.
Lippert (W.), siehe: Lellmann (E.).
Lippmann (E.), Darst. d. Homologen d. Chinins 945.
Lippmann (E.) u. Fleifsner (F.), Einw. v. Jodwasserstoff auf Chinin u. Isochinin 818. — Einwirkung v. Jodwasserstoff auf Chinin u. Cinchonin 819.
Lippmann (F.), Konst. d. sogenannten Allylcyanids 850.
Livache (A.), Feste bei d. Oxydation d. trocknenden Öle entstehenden Prodd. 530.
Lobry de Bruyn (C. A.), Freies Hydroxylamin 921.
Lobry de Bruyn (C. A.) u. Leent (F. H.), Prüfung d. Butter mittels d. Oleorefraktometers 732.
Lochtin (P.), Zus. d. Rauches 333.
Lodge (O), Theorie der Lsgg. 6.
Lodter (W.), siehe: Bamberger (E.).
Löb (M.), Peptonurie bei Masern 557.
Löbisch u. Malfatti, Elektrolytische Best. d. Kupfers in Gemüsekonserven 728.
Lösekann, siehe: Mercklin.
Löw (M.), Äthylierter Salicylaldehyd 854.
Löw (O.), Selbstreinigung d. Flüsse 72. — Physiologische Funktionen d. Phosphorsäure 127. — Ernährungsweise d. nitrifizierenden Spaltpilzes Nitromonas 549.
Löwenherz (R.), siehe: Täuber (E.).
Löwinson-Lessing (F.), Olonezer Diabasformation 879.
Löwy (A.), Kritik d. Zuntz'schen Respirationsverss. am Menschen 385. — Wrkg. ermüdender Muskelarbeit auf d. respiratorischen Stoffwechsel 389.
Lohmann (J.), γ-Phenoxypropylamin 804.
Loimann (G.), Die chem. wirksamsten Prinzipien d. Moorbäder 557.
Long (J. H.) u. Sauer (H. E.), Fällung v. Antimon aus Lsgg. v. Brechweinstein 221.
Lorenz (R.), Mineralsynthetische Verss. 75.
Lortet u. Despeignes, Pathogene Bakterien in d. Lyoner Trinkwässern 184.
Lossen (W.), Amidine 749. — Ameisensaure Salze 917.
Lotz (D.), siehe: Stone (W. E.).
Louguinine (W.), Verbrennungswärmen einiger organ. Säuren 106.
Louise (E.) u. Picard (E.), Kultur d. Raps 768.
Lucas (E. W.), Einfacher App. zur Best. der Zahl der in der Luft vorhandenen Mikroben 551.
Lucchesi (A.), siehe: Antony (U.).
Ludwig (A.) u. Kehrer (E. A.), Furfuralläyulins. 744.
Lübbert (A.), Vorlesungsapp. zur Darst. v. Ozon 787.
Lübbert (A.), u. Roscher, Verwendbarkeit d. Aluminiums für einige Gebrauchsgegenstände 780.
Lücker (E.), Prüfung d. Guajakols 229.
Lüttke (J.), Prüfung d. Glycerins 91.
Luff (A. P.), Beziehung d. Ptomaine od. tierischer Alkaloide zu d. Infektionsfiebern 35.
Lundström (C.), Zers. v. Harnstoff durch Mikroben 35.
Lunge (G.), Messung v. Gasen 216. — Baumann's gasvolumetrische Methoden 217. — Zweckmäfsigste Form d. Gasvolumeters 494. — Thonerdebest. 589.
Lunge (G.) u. Marchlewski (L.), Best. d. Kohlenstoffes im Eisen u. Stahl, sowie d. Kohlens. in wässerigen Lsgg. 501.
Lupton (N. T.), Wrkg. d. Fütterns mit Baumwollsaat u. Baumwollsaatmehl auf d. Butter 493.
Luther (E.), Unters. d. Harns auf Zucker 90.
Luzi (W.), siehe: Beck (R.).
Lyte (F. M.), Darst. v. Magnesiumoxychlorid 399*.
Lyte (F. M.) u. Tatters (J. G.), Darst. von wasserfreiem Magnesiumoxychlorid 240*.

Maassen (A.), Gefäfs zur Aufbewahrung steriler Fll. 438.

Macadam (J.), Analysen verschiedener Mineralien 875.
Macchiali (L.), Erreger d. Schlafsucht an d. Seidenwürmern 255.
Mac Dougall (A.), Wiedergewinnung v. Zinn aus verzinntem Blech 688*.
Macfadien (A.), Nencki (M.) u. Sieber (N.), Chem. Prozesse im Dünndarme 387.
Macfarlane (Th.), Unsicherheit d. Stallprobe 599.
Mac Gowan (G.), Best. d. Nitrate 86. 499.
Mac Gregor (J. G.), Vorlesungsverss. d. Eigenschaften v. Salzlsgg. 522.
Macivor (R. W. E.), Chromeisenerz 877.
Mackay (F. N.), Gewinnung v. Teer u. Ammoniak aus Hohofengasen 446*.
Mackay (M.), siehe: Linclair (W.).
Mac Kendrick (J. G.) u. Snodgrass (W.), Physiologische Wrkg. v. Nickelkohlenoxyd 479.
Mackenzie (J. E.), siehe: Kipping (F. S.).
Mackintosh (J. B.), siehe: Hidden (W. E.).
Macmillan (T. O.), siehe: Mills (E. J.).
Mac William (J. A.), Neues Reagens auf Eiweifs 590.
Maggs (F. R.), Enthaaren v. Fellen 367*.
Magnanini (G.), Katalytischer Einfl. d. Säuren auf d. Geschwindigkeit d. Reaktion zwischen H_2O_2 u. HJ 149. — Reaktion zwischen Ferrisalzen u. löslichen Rhodaniden 613.
Magnanini (O.), siehe: Leone (T.).
Magnus-Levy (A.), siehe: Zuntz (N.).
Mai (J.), Schwefelphosphorverbb. 789.
Majert (W.), Phenokoll oder Glykokollparaphenetidin 133.
Majmon (H.), siehe: Engler (C.).
Malerba (P.), Die Natur der v. dem Glisrobakterium gebildeten schleimigen Substanz 708.
Malfatti (J.), Verfälschung d. Zimmtpulvers 485. — Siehe: Löbisch.
Mallèvre (A.), Einfl. der als Gärungsprod. d. Cellulose gebildeten Essigs. auf d. Gaswechsel 381. — Giftige Wrkg. d. Amidoacetals 391.
Mangold (C.), Vorrichtung zum Abwägen v. Ofen 186. — Analyse d. Bienenwachses 284. — Glycerinbest. nach Benedikt u. Zsigmondy 508. — Neues Wägefläschchen 516.
Mann (Ch.), siehe: Claus (A.).
Manseau (M. H.), Santonin 733.
Mansfeld (M.), Armeekonserven 73. — Unters. d. Honigs 506. — Kognak 605.
Maquenne, Identifikation d. verschiedenen Zucker 196.
Marcano (V.), Bromelin 379.
Marcet (W.), Wrkgg. d. Einatmung von Kohlens. auf d. Menschen 720.
Marchal (C.) u. Wiernik (J.), Neue quantitative Trennung v. Eisen, Aluminium u. Chrom 776.
Marchlewski (L.), Reaktion zwischen Arsenwasserstoff u. Silbernitrat 414. — A. Baumann's neue gasvolumetrische Methoden 496. — Siehe: Lunge (G.).
Marfori (P.), Künstl. Darst. einer resorbierbaren Eisenalbuminverb. 951.
Marpmann, Bakterien-Nährböden 708. — Tuberkulinum Kochii 717.
Marquardt (A.), siehe: Barbaglia (G. A.).
Marsh (J. E.) u. Gardner (J. A.), Camphen 538. — Terpentin 755.
Marshall (H.), Persulfate 840. — Oxydation v. Kobaltsalzen durch Elektrolyse 841.
Marshall (W.), siehe: Purdie (T.).
Martelli (D.), Der weifse Senf 47.
Martini (C.), Ein Sand aus der Bai von Assab 563.
Marx, Gewerbehygiene in Preufsen 71.
Marx (M.), Reduktion v. Trimethylgallamid u. über Acetylgallamide 469.
Massignon (J.) u. Watel (E.), Darst. v. Chromaten u. Dichromaten 240*.
Massol (G.), Thermische Unters. d. zweibasischen Säuren mit einfacher Funktion 10. — Thermische Angaben bezüglich d. Propions. u. d. Kalium- u. Natriumpropionats 13.
Masson (O.), Folgerung aus d. Theorie gasähnlicher Lsgg. 104.
Massute (E.), Dörrgemüse 722.
Mastbaum (O.), siehe: Emmerich (R.).
Matignon (W. C.), Oxydationsprodd. d. Harns. 196. — Ureïde d. normalen Säuren 296. — Parabans. u. Oxalurs. 462. — Siehe: Berthelot.
Matthews (Ch.), Gärung unter Druck zur Best. d. Gärkraft 326.
Mattirolo (E.), Breithauptit 676.
Maxwell (W.), Biologische Funktion d. Lecithine 472. — Siehe: Schulze (E.).
Mayer (A.), Entwickelung d. landwirtschaftlichen Versuchswesens in d. Niederlanden 144°. — Schätzung d. Heusorten auf analytischem Wege 206. — Milchsäuregärung 352.
Mayrhofer (J.), Kupfergeh. d. Konserv. 484
Mazzara (G.), Carbazol 61.
Mazzara (G.) u. Plancher (G.), Bromderivv. d. Carvakrols 160.
Mazure (J.), siehe: Coster (D. J.).
Medicus (L.), Zus. d. W. 604.
Meillière, siehe: Laborde.
Meldola (R.) u. Forster (M. O.), Triazinreihe 700.
Meldola (R.) u. Hughes (F.), Azoderivv. d. β-Naphtylamins 64.
Melville (W. H.), Diasporkrystalle 143.
Memminger (A.), Darst. v. schnell trocknendem Superphosphat 144*.
Mengarini (F.), Schnelle Reinigung d. Alkohole durch Elektrizität 897.
Menton (K.), 1, 2, 3-O-Xylidin 467.

Merck (E.), Rohrzucker aus d. Ipekakuanhawurzel 20. — Alkaloide aus Sabadillasamen 67. — Pseudokodeïn, ein neues Kodeïnderiv. 68.
Merklin u. Lösekann, Darst. v. Chlormethylalkohol und Oxychlormethyläther 664*.
Merke (K.), Wohnungsdesinfektion der Stadt Berlin 70.
Merling (G.), Verh. d. Dimethylpiperidins u. verwandter Basen gg. Chlorwasserstoff 704.
Merrill (G. P.), siehe: Clarke (F. W.).
Messinger (J.), siehe: Kehrmann (F.).
Mester (B.), siehe: Kast (A.).
Mestre (C.), Gipsen d. Weines 607. — Saft u. Wein v. Orangen 897.
Metschnikoff (O.), Milzbrandimpfung 718.
v. Meyenburg (F.), siehe: Auwers (K.).
Meyer (A.), Zus. d. Zellsaftes v. Valonia utricularis 123. — Qualitativer u. quantitativer Nachw. freier Salzs. im Mageninhalte 498. — Diastaseferment 707.
Meyer (G.), Best. d. Molekulargewichtes einiger Metalle 102.
Meyer (H.), Aloe 671.
Meyer (R.), Phtaleïne 24. — Einw. von Phtalylchlorid auf Phenole 812. — Siehe: v. Miller (W.).
Meyer (Th.), Kali- u. Ammonphosphat. Düngesalze 673.
Meyer (V.), Wismutbromid 615. — Oxim d. Chlorals 617. — Chem. Verschiedenheit bei stereochemisch isomeren Ketoximen 617. — Acetoxim 618. — Beständigkeit d. Hydroxylamins 618. — Rhodanbenzyl 627. — Beobachtungen am Dynamit 686. — Langsame Verbrennung v. Gasgemischen 740. — Siehe: Dittrich (M.). — Siehe: Krause (A.).
Meyerhoff, Krystallisierschalen 289. — Siehe: Sauer (E.).
Meyerhoffer (W.), Energieinhalt u. seine Rolle in Chemie u. Physik 404. — Hydrate d. Zinnchlorids 452.
Michael (A.), Lävulins. u. Acetondiessigsäuredilakton 529. — Umsetzung v. Dibrombernsteinsäureester mit Zink 844.
Michael (A.) u. Schulthess (O.), Unterss. über Alloisomerie 114.
Michael (A.) u. Tissot (G.), Homologe d. Äpfels. 845.
Michaelis (A.), siehe: Burmeister (R.).
Michel-Lévy u. Termier, Verwachsung v. Andalusit 829.
Miers (H. A.), Reflexionsgoniometer 368°.
Miessner, Wrkg. d. Allylalkohols 715.
v. Miller (W.), Chinaldinsynthese 173. — Fluoreszierende Derivv. aromatischer Derivv. aromatischer Diamine 200. — Gesetzmäfsigkeiten bei d. Oxydation v. Chinolinderivv. II. 305.
v. Miller (W.) u. Brunner (J. C. A.), β-Methylchinolin 306. — α-γ-Dimethylchinolin 306.
v. Miller (W.) u. Henle, α-Äthylchinolin 306.
v. Miller (W.) u. Krämer (L.), Chinaldins. 306.
v. Miller (W.) u. Lettenmeyer (L.), Aniluvitonins. 306.
v. Miller (W.) u. Meyer (R.), o-Toluchinaldin 306.
v. Miller (W.) u. Ohler (L.), α-β-Dimethyl-β-toluchinolin 306.
v. Miller (W.), u. Plöchl (J.), Aldehydgrün 162. — Farbstoffe aus Hydrochinaldin 175.
v. Miller (W.) u. Rohde, Oxydation d. Cymols u. Isopropylbenzols 159.
Mills (E. J.) u. Macmillan (T. O.), Trockene Destillation 332.
Minet (A.), Elektrolyse d. Borsalze u. Siliciumsalze im geschmolzenen Zustande 149.
Minguin (J.), Einw. v. Natriumbenzylat auf Camphocarbonsäureäther 303. — Bildg. d. Methylcamphocarbonates d. Methyls u. Äthyls 303.
Minunni (G.), Isomerie d. Oxime 861.
Moer, siehe: van de Moer.
Möricke (W.), Eruptivgebiet des S. Christobal 681.
Moerk (F. X.), Prüfung v. Ferrihypophosphit 274.
Mörner (K. A. H.) u. Sjögvist (J.), Harnstoffbestimmungsmethode 230.
Mohler (E.), Analyse d. Branntweine 92.
Mohler (E.), Zus. d. Branntweine u. Alkohole 319.
Moissan (H.), Stellung d. Fluors in d. Reihe d. Elemente 49. — Einw. v. Fluor auf Phosphortrifluorid 245. — Kohlenstofftetrajodid 369. — Einw. v. Fluor auf Platin 842. — Unters. über d. Fluor 913. — Siehe: Berthelot.
Moitessier (J.), siehe: Bertin-Sans (H.).
Molisch (H.), Mikrochem. Nachw. d. Kaffeïns in d. Kaffeebohne 229.
Molinari (E.), Scheide- und Ausschüttelungsapp. zur Fettbest. in d. Milch 495.
Mommer (F.) & Co., Färben v. Anilinschwarz 335*.
Mond (L.), Behandlung v. Mineralphosphaten 368*. — Kohlenoxydnickel 613. — Vernickeln u. Darst. v. Gegenständen u. Abdrücken aus Nickel 735*.
Mond (L.), u. Nasini (R.) Nickeltetracarbonyl 151.
Mond (L.) u. Quincke (F.), Flüchtige Verb. v. Eisen u. Kohlenoxyd 249. 416.
Mori (Y.), siehe: Kellner (O.).
Moritz (E. R.), Gehalt an Maltodextrinen in d. Würzen 324.
Morrell (R. S.), siehe: Ruhemann (S.).
Moscheles (R.), Bildg. v. Chloralimidoverbb. 155.

Mosso, Celastrin 390.
Moulin (A.), Beziehung zwischen Atomgewicht u. Dichte im flüssigen Zustande 411.
Mrazec (L.), siehe: Duparc (L.).
Mügge (O.), Zwillingsbildg. v. Chlorbarium 647.
Müller (A.), Heringskuchen 46.
Müller (C.), Einführung d. Begriffe Molekularwertigkeit u. Molekularkoeffizient 106.
Müller (H.), siehe: Zincke (Th.).
Müller (J.), Diffusion d. Ammoniaks durch W. u. Alkohol 405.
Müller (K.), Getrocknete Rübenschnitzel 46.
Müller (P.), Stickstoffaufnahme u. Stickstoffausscheidung bei chronischer Nephritis 261.
Müller (P. Th.), Einw. d. Säurechloride auf Natriumcyanessigäther 16. — Nitrocyanessigsäureäther 292.
Müller (R.), siehe: Bamberger (E.).
Müller (W.), Kalkspat v. Rothenzechau 360. — Pseudomorphose v. Limonit nach Pyrit 830.
Müller-Holst (F.), Dauer d. Keimung 205.
Müntz (A.), Bildg. d. Nitrate in d. Ackererde 44.
Müntz (A.) u. Girard (A. Ch.), Wert tierischer Abfälle als Stickstoffdünger 491.
Mugdan (O.), Einfl. einiger Arzneimittel auf Eiweifsverdauung 715.
Muhr (F.), siehe: Smith (E. F.).
Mullerus (J.), Schwefligsaure Metalloxydverbb. in d. Indiennefabrikation 326. — Verwendung d. Argentins im Zeugdrucke 574.
Munk (J.), Folgen lange fortgesetzter eiweifsarmer Nahrung 381.
Muthmann (W.), Bemerkung 913.
Mylius (F.) u. Förster (F.), Best. kleiner Mengen v. Alkali 278. — Verbb. d. Kohlenoxydplatins 454. — Beurteilung d. Glasgefäfse zu chem. Gebrauche 642.
Näf (E.), Nitrosoverbb. d. Thiazolreihe 699.
Nagaoka (M.), siehe: Kellner (O.).
Nahnsen (G.), Elektrolyse d. Zinksalze 901.
Namias (R.), Best. d. Eisens mit Dichromat u. Zinnchlorür 224. — Methode zur schnellen Ausführung v. Schlackenanalysen 493. — Best. d. Wolframs in reichen Legierungen u. im Stahl 728.
Nasini (R.), Anwendung einiger Formeln v. Ketteler auf d. optische Chemie 1. — Siehe: Mond (L.).
Natterer (K.), Chem. Unters. im östlich. Mittelmeere 570.
Neave (E.), Gewinnung v. Sauerstoff aus atmosphärischer Luft 95*.
Nebelthau (E.), Glykuronsäurebildg. während d. Karenz 638. — Glykogenbildg. in d. Leber 639.
Nef (J. U.), Konst. d. Benzochinons 424.
de Negri (G.), Vorzüge d. Methode von Persoz bei d. Analyse d. Nitrate d. Handels 499.
de Negri (G.) u. Fabris (G.), Reaktion. d. Olivenöls 87.
Negri (G. B.), Krystallform einiger Cantharidinverbb. 69.
Neimke (Th.), Vork. v. Chlorammonium in d. Stafsfurter Kalirchsalzen 365.
Nencki (M.), Methylmerkaptan i. menschlichen Harn 381. — Labile Eiweifsstoffe 554. — Siehe: Macfadien (A.).
Nernst (W.), Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln und zwischen Lösungsmittel u. Dampfraum 406.
Nessler (B.), Synthesen v. Oxyxanthonen 61. — Siehe: v. Kostanecki (St.).
Neuberg (O.), DD. d. Chlorammoniums 788.
Neukranz (W.), siehe: Claus (A.).
Neuhaus, Gronwald u. Öhlmann, Abfüllsterilisator 271.
Neumann (H.), Vork. reduzierender Substanzen im Harn v. Kindern 264.
Neumann-Wender, siehe: Wender.
Newman (H. E.), Derivv. d. Äthylenphenyldiamins u. Homologe 347.
Niboul (E.), siehe: de Koninck (L. L.).
Nickel (E.), Linearprojektion in algebraischer Behandlung 368°. — Neues Schema d. Zonenrechnung 368°. — Farbenreaktionen d. porösen Thonwaren 601.
Nicolas (C.), siehe: Vizern.
Nicolle, Best. d. Tannins im Wein durch ammoniakalisches Bleiacetotartrat 595.
Niederhäuser (E.), Flüssiges Fleischpepton 130.
Niederstadt (B. C.), Ernährungsfähigkeit d. Milch 393. — Kindermilchanstalten 480. — Ersatzpräparate für Kuhmilch 481. — Bananen 488.
Nielsen (H.), Bakterien in d. Koppenhagener Leitungsw. 436.
Nihoul (E.), Best. v. Brom u. Jod neben Chlor 499.
Nilson (L. F.), Laktokrit im Vergleiche mit einigen anderen Methoden zur Best. d. Milchfettes 186.
Nilsson (N. S.), Ätzen d. Oberfläche v. Glas 439.
Nobbe (F.), (Schmid E.), Hiltner (L.) u. Hotter (E.), Stickstoffassimilation d. Leguminosen 631.
Nölting (E.) und Grandmougin (E.), Konst. d. Hydrazone d. β-Naphtochinons 169. — Einige o-Azoverbb. d. α-Naphtols 169. — Umlagerungen bei d. Bildg. d. Disazoverbb. d. α-Naphtols 169. — Stickstoffwasserstoffs. 661.

Nölting (E.) u. Palmar (G. A.), Vork. v. Äthylbenzol im technischen Xylol 297.
Nölting (E.) u. Schwartz (Ch.), Trichinylmethan 174.
Nölting (E.) u. Trautmann (E.), Studien über die Derivv. d. Toluchinoline u. d. m-Xylochinolins 942.
v. Noorden, C., Alkohol als Sparmittel für Eiweifs 43.
Norddeutsche Wollkämmerei und Kammgarnspinnerei, Darst. v. geruchlosem Wollfett 95*. — Darst. von höheren Fettss., sowie v. Cholesterinwachs aus Wollfett 95*.
Noyes (W. A.), Atomgewicht d. Sauerst. 147.

Ochsenius (C.), Entstehung d. Erdöls 363.
Oehler (K.), Darst. eines braunen Disazofarbstoffes aus p-Amidoacetanilid u. m-Phenylendiamin 575*.
Öhlmann, siehe: Neuhaus.
Ölker (A.), Derivv. d. Brompiperonals 857.
Österle (O.), siehe: Tschirch (A.).
Ogata (M.), Bakterienfeindliche Substanz d. Blutes 184.
Oglialoro (A.) u. Forte (O.), Einw. von Jodwasserstoff und rotem Phosphor auf Pikrotoxidhydrat 948.
Ohler (L.), siehe: v. Miller (W.).
Ohlmüller, Entwässerung d. Stadt Güstrow 584.
Ohnmais (K.), s. Krüss (G.).
Okada, Ein neuer pathogener Bacillus a. Fufsbodenstaub 34.
Olcott, siehe: Dodge.
Oldruitenborgh, s.: van Oldruitenborgh.
Oliveri (V.), Citronenöl 69.
Omelschenko (Th.) Einfl. d. Dämpfe v. ätherischen Ölen auf Typhus-, Tuberkel- u. Milzbrandbacillen 438.
Opitz (E.), Fett aus Amanita pantherina und Boletus luridus 256. — Fett und ätherisches Öl d. Sabadillsamen 277.
Ordonneau (Ch.), Acidität d. grünen Trauben 653.
Osborne (Th. B.), Proteïde od. Albuminoide d. Hafers 177. 434.
Osmond (F.). Kalorimetrische Unterss. üb. d. Zustand des Si u. Al im Gufseisen 912.
Ossippoff u. Aksenoff, Trennung von Chromoxyd, Eisenoxyd u. Thonerde 727.
Ost (H.), Drehungsvermögen d. Lävulose u. d. Invertzuckers 231. — Best. d. Zuckerarten mit Kupferkaliumcarbonatlsg. 231.
Ostwald (W.), Theorie der Lsgg. 6. — Chem. Fernwrkg. 741.
Ott (P.) Propylidenessigs. 843.
Otto (P.), Einw. v. Chlorkohlenoxyd auf Glykolchlorhydrine 342. — Siehe: Baumann (J.).
Otto (R.), Bildg. v. Dithions. 49. — Ungesättigte Sulfone 55. — Krystallform d. Methylacetanilids 59. — Verseifbarkeit v. Sulfonen 165.
Otto (R.) u. Drewes (D.), Doppelsalz a. Jodmagnesium u. Jodblei 50.
Otto (R.) u. Kloos (J. H.), Künstl. Periklas 75.
Oudin, siehe: Labbé (D.).
Ouvrard (L.), Alkalizirkonate 248. — Zirkonate d. Erdalkalien 415.

Paak, s.: Galky.
Paetow (U.), siehe: Herzfeld (A.).
Pagnoul (A.), Düngung mit Stickstoff in Form v. Salpeter- u. Ammoniakstickstoff 768.
Palladin (W.), Eiweifsgehalt der grünen u. etiolierten Blätter 474. — Ergrünen u. Wachstum d. etiolierten Blätter 665.
Palmaer (W.), Iridiumammoniakverbb. 372.
Panajotow (G.), Nachweisung d. türkisch. Geraniumessenz im Rosenöl 891.
Panormoff (A.), Benzoylierung einiger Kohlenwasserstoffe u. Alkohole 853.
Paparelli (L.), Nachw. d. Reinheit bei Olivenöl 594.
Papasogli (G.), Nitrobenzol als Insekten tötendes Mittel 606. — Baumwolle und ihre Prodd. 616.
Parietti (E.). Nachw. d. Typhusbacillen im Trinkw. 36.
Parmentier (F.), Best. kleiner Mengen von Bors. 502.
Passerini (N.), Gärung des Mostes in geschlossenen od. in offenen Behältern 320. — Zus. d. Stempel u. Blätter d. Pomeranzen 474. — Untersuch. über die Kichererbse 950.
Passon (M.), Alkalierungen sekundärer u. primärer Basen mit alkylschwefelsaur. Kalium 117.
Pasqualini (A.) u. Racah (V.), Düngungsverss. mit Kartoffeln 192°.
Patekin (G.), Verbb. d. Naphtole mit Antipyrin 275. — Einw. v. Borfluorid a. d. Nitrile 421. — Reaktion auf Cocaïn 590.
Paternò (E.), Mineralwässer v. Sclafani 570.
Paternò (E.) und Caberti (L.) Derivv. d. Lapachos. 64.
Paturel (G.), Best. d. Humus im Boden 767.
Paul (H.), Best. d. Caffeïns 595.
Paul (Th.), s. Beckmann (E.).
Paulovich (M.) Technische Verwendung, d. Hochofenschlacken 313.
Peacock (J. C.), Heuchera americana 311. — Flüchtiges Öl v. Aristolochia reticulata Nuttall 379.
Péchard (E.), Neue Wolframs. 52. —

Explosive Verb. durch Einw. v. Barytw. auf Chroms. bei Ggw. v. Wasserstoffsuperoxyd 416.
v. Pechmann (H.), Spaltungsprodd. d. α-Oxyss. 691.
Peitz (E.), Gewinnung v. Sauerstoff aus d. atmosphärischen Luft 192*.
Pelikan (A.), Neues Cordieritgestein 681.
Pellet (H.), Durchflufsröhre für ununterbrochene Polarisation 85.
Pellizzari (G.), Guanidin 21. — Anilguanidin 21. — Amidobenzolderivv. d. Acetessigäthers 56. — Darst. v. Phenylguanazol 157.
Pemberton jun. (H.), App. z. Erhitzen v. Substanzen in Glasröhren unter Druck 97.
Penfield (S. L.), siehe: Iddings (J. P.).
Perdrix (L.), Stärke vergärender u. Amylalkohol erzeugender anaërober Wassermikrob. 252.
Pêré, Bakteriologische Wasserunters. 217.
Perkin (A. G.), Einw. v. Salpeters. auf Anthracen 539.
Perkin (W. H.), Brechungsvermögen gewisser organ. Verbb. 407.
Perrot (F. L.), Doppelsulfate d. Rubidiums 522.
Peschel (O.), Eiweifsbedarf d. gesunden Menschen 258.
Petermann (A.), Stärkegehalt verschiedener Kartoffelsorten 675.
Peters jun. (E. D.), Die nickelhaltigen Kupfer- u. Magnetkieslagerstätten v. Sudbury 400.
Petersen (C.), Zum Einflusse d. Fütterung auf d. Fettgehalt d. Milch 47.
Petruschky (J.), Einw. d. Chloroforms u. anderer Gifte auf d. alkalische Reaktion d. Körpersäfte 265.
v. Pettenkofer (M.), Selbstreinigung d. Flüsse 73.
Pfannenstiel (J.), Pseudomucine d. cystischen Ovariengeschwülste 357.
Pfeiffer (E.), Angriff v. Glas durch W. u. eine elektrische Methode zur Best. dess. 907.
Pfeiffer (Th.), Stoffwechsel d. Schafes 206.
Pflüger (E.), Quelle d. Muskelkraft 636. — Kraftquelle für d. Arbeitsleistungen d. Tierkörpers 713.
Philips (A.), siehe: Gräbe (C.).
Phillips (H. J.), Best. d. Terpentins in Farben u. Firnissen 286. — Best. d. Luft in Milch 588.
Phipson (T. L.), Geruch d. Gartenerde nach einem Sommerregen 45. — Zimmts. 165.
Picard (E.), siehe: Louise (E.).
Pichard (P.), Einfl. d. Eisen- u. Kalksulfats auf d. Erhaltung d. Stickstoffes 492.
Pickering (Sp. U.), Theorie d. Lsgg. 5. 6. — Kryoskopisches Verh. verdünnter Lsgg. 7. — Natur d. Lsgg. 241. — Schwefelsäurelsgg. 241. — Theorie d. Dissociation in Ionen 609. — Schwefelsäurelsgg. 609. — Zur Frage, ob in Lsgg. Association od. Dissociation stattfindet 690.
Pickersgill (N.), siehe: Kehrmann (F.).
Pictet (A.) u. Ankersmit (H. J.), Phenanthridin 939.
Pictet (A.) u. Ehrlich (S.), Methylphenanthridine u. Chrysidine 940.
Pictet (R.) u. Weyl (Th.), Darst. v. Dauermilch mit d. App. v. Neuhaus, Gronwald u. Oehlmann 871.
Piefke (C.), Nutzbarmachung eisenhaltigen Grundwassers für d. Wasserversorgung 764.
Pieszczek (E.), Zur Vermeidung d. Siedeverzugs 517.
Pigeon (L.), Krystallisierte Verbb. v. Platinchlorid mit Salzs. 152. — Bildungswärme d. Platinbromids u. seiner Verbb. 912.
Pinette (J.), Butterunters. 230. — Zur Schuhwichseanalyse 599.
Piolti (G.), Turmalingneifs 877.
Pirsson (L. V.), Gmelinit v. Nova Scotia 397.
Pitsch (O.), Anbau- u. Düngungsvers. mit 2 Sorten Sommergerste 192⁰.
Piutti (A.), Bemerkungen über d. Arbeiten v. Hantzsch u. Cramer: „Über d. Monoxime d. Bernsteins." 421.
Plancher (G.), siehe: Mazzara (G.).
Planchon (V.), siehe: Balland (M.).
von der Planitz (H.), Nahrungswert d. Bieres 270.
v. Planta (A.) u. Schultze (E.), Stachyose 746.
Plaut (H. C.), Beurteilung d. Milch 891.
Playfair (D. T.), Darst. v. Cyaniden u. Ferrocyaniden 399*.
Plöchl (J.), siehe: v. Miller (W.).
Podbielsky (A.), Mikroben d. Mundhöhle 185.
Pöpel (M.), Selbstentzündung v. Schwefelkohlenstoff 148.
Poleck, Das echte Macassaröl 811.
Polenske (E.), Rindfleisch 585.
Pollard (W.), siehe: Seubert (K.).
Polstorff (K.) u. Bülow (K.), Trennung d. Quecksilbersulfides v. d. Sulfiden d. Arsen- u. Kupfergruppe 227.
Pomeranz (C.), Bergapten 867.
Pope (W. J.), siehe Armstrong (H. E.).
Porter (D. A.), Mineralien in d. nördlichen Gebieten v. Neu-Südwales 874.
Posseto (G.), Nachw. d. Farbstoffe in d. Teigwaren 273.
Potilitzin (A.), Hydrate d. Kobaltchlorürs 651. — Übersättigte Lsgg. 690.

Poulenc (C.), Phosphorpentafluochlorid 413.
Poulson (E.), Filixextrakt 673.
Prausnitz (W.), Gesundheitszustand d. Münchener Kanalarbeiter 583.
Precht (H.), Vork. v. Steinsalzkrystallen in Oktaedern u. Pyramidenwürfeln im Stafsfurter Salzlager 137.
Prior (E.), Säuren im Biere u. deren Best. 608.
Procter (H. R.), Technische Analyse v. Gambir 893.
Proskauer (B.), Eisenhaltiges Grundw. 393.
Prud'homme, Kupferoxydammoniak 339. — Bleichen d. Baumwolle mit Wasserstoffsuperoxyd 685.
Pullinger (W.), Platinkohlenoxydverbb. 453.
Pum (G.), Benzoësäureester d. Glykosamins 922.
Purdie (T.) u. Marshall (W.), Addition d. Elemente d. Alkohols zu d. Äthern ungesättigter Säuren 15. 374.
Puritz (K. N.), Best. d. Peptone im Magensafte 733.

Quincke (F.), siehe: Mond (L.).
Quirini (A.), Gymnemas. 311. 671.

Rabaut (Ch.), Einw. v. Benzylchlorid auf o-Toluidin 56. 623.
Racah (V.), siehe: Pasqualini (A.).
Rachford (B. K.), Einflufs d. Galle auf d. fettspaltenden Eigenschaften d. Pankreassaftes 388.
Rahnenführer (C.), Zus. u. Krystallform d. isophtalsauren Bariums 930.
Raikow (P. N.), Neue Büretten 513.
Rammelsberg (C.), Sigterit 676. — Chem. Natur d. Turmaline 677. — Salze der Unterphosphors. 790.
Ramsay (W.), Theorie d. Lsgg. 5. — Einige Ideen über Lsg. 104.
Raps (A.), Vorrichtung zum selbstthätigen Betrieb v. Quecksilberluftpumpen 99.
v. Raumer, siehe: Hilger.
Raupenstrauch (G. A.), Lysol 135.
Rauterberg (F.), siehe: Curtius (Th.).
Ravizza (F.), Einfl. d. Temperatur u. d. Konzentration d. Mostes auf d. Gärung 320.
Readman (J. B.), Darst. v. Phosphor 236.
Recknagel (G.), Hygiene d. Wohnung 720.
Recoura (A.), Wrkg. der Wärme auf Chromisalzlsgg. 248.
Redwood (B.), siehe: Dewar (J.).
Regelsberger (F.), Wertbestimmung. d. Aluminiums u. seiner Lsgg. 282. — Wertbestimmung des Aluminiums u. seiner Legierungen 599.
Reh (A.), siehe: Claus (A.).
Reibenschuh (A. F.), Unterss. neuer Mineralquellen Steiermarks 83.
Reich (K.), Löslichkeit v. Natriumcarbonat in Kochsalzlsgg. 915.
Reichenbach, Wasseraufnahme durch d. Kleidung 764.
Reichert (E. T.), siehe: Gibbs (W.).
Reineke (F.), siehe Helbig (Ph.).
Reinglass (P.), m-Cyanbenzylchlorid u. Cyanbenzaldehyde 423.
v. Reis u. Wiggert (F.), Best. v. Schwefel im Eisen 218.
Reissert (A.) u. Kayser (W.), Asymmetrische Phenylhydrazidoessigs. 59.
Remy, Erhart u. Co., Darst. v. Azofarbstoffen aus Amidobenzenylphenylämidomercaptan 832*.
Retgers (J. W.), Zers. d. Kaliummanganates durch Ammoniumsalze 150. — Isomorphismus 558.
Reuter (L.), Wrkg. des Extr. Filicis aetherum 131.
Reuter (L.), Strophantussamen 312.
Revol, Verfälschung v. Glycerin 574.
Rey (H.), Bürettenschwimmer für undurchsichtige Fll. 401.
Reynolds (J. E.), Neue Additionsprodd. d. Thiocarbamids 21. 297.
Rhoussopoulos (O.), Äthylenurethan 423. — Methantrichinoil 432.
Ribalquine (N.), Chem. Gleichgewicht zwischen Salzs. u. Wasserstoff mit Bezug auf Metalle 449.
Richardson (A.), Zers. d. Chlorsilbers durch d. Licht 50. 373.
Riche (A.), Reinigung u. Sterilisation d. Trinkw. 583.
Rideal (S.) u. Trotter (A. P.), Gerben mit Hilfe der Elektrizität 445.
Rideal (S.) u. Youle (W. E.), Gummi arabicum u. seine Ersatzmittel 532.
Ringeling (H. G.), siehe: Forster (J.).
Rinne (F.), Dimorphismus d. Magnesia 676. — Mikroklinstruktur 676.
Ritsert (E.), Prüfung d. Glycerins 91. — Sieden einer Glycerinammoniakflüssigkeit 91. 233. 486. — Antinervin 273.
Rix (W. P.), Benutzung d. Steinzeugs für chem. App. 237.
Robert u. Wing, Entwertung v. Stalldünger durch Auslaugen u. Gärung 491. — Wrkg. verschiedener Fütterung auf Lämmer 492.
Rodet, siehe: Cazeneuve (P.).
Röser, Reinigung, Bleichen u. Desinfektion d. Schwämme 781.
Rösing (E.), Oxydation v. Eiweifs in Ggw. v. Schwefel 946.
Röttger (G.), Trinkwasserverhältnisse v. Würzburg 73. — Absorption v. Traubenzucker durch Tierkohle bei Weinen 607.
Rhode, siehe: v. Miller (W.).

Rommier (A.), Weinhefe 780.
Roos (E.), Vork. v. Kohlehydraten im Harn v. Tieren 634.
Roos (J.), Darst. eines verseifbaren hellfarbigen Prod. aus dunkelbraunem Wollfett 608*.
Roos (L.) u. Thomas (E.), Gipsen d. Weine 321.
Roosen (P.), siehe: Claisen (L.).
Roscher, siehe: Lübbert (A.).
Rosenbusch (H.), Auffassung d. chem. Natur d. Grungebirges 363.
Rosenfeld (M.), Notizen über Natrium 149.
Rosenheim (A.), Einwirk. v. Platinoxydhydrat auf wolframsaure Salze 454.
Rosenheim (Th.), Einfl. eiweifsarmer Nahrung 476.
Rossi (A. J.), Analyse v. Eisen 727.
Rossin (O.), Derivv. d. Metahemipins. 930.
Rossiter (E. C.), siehe: Armstrong (H. E.).
Rosumoff (P.), siehe: Engler (C.).
Roszkowski (J.), Einw. d. Temperatur auf d. Explosionsgrenzen brennbarer Gasgemische 102.
Rothe (J.), Unterss. über d. Schwefelbest. in Kohlen nach Eschka'scher Methode 499.
Rotten (M. M.), Färben v. Textilstoffen in d. Hyposulfit-Indigoküpe 736*.
Rottenstein (J. B.) u. Bourcart (E.), Antiseptica 353.
Rousseau, Oxin, ein neues Fleischpräparat 393.
Rousseau (G.) u. Tite (G.), Einw. d. W. auf. d. basischen Kupfersalze 418.
Roux, Immunität 719.
Roux (G.), Färbung von Tuberkelbacillen 35.
Rozsnyai, Darst. v. Tinktura ferri formicic. 275.
Rubner, Quelle d. tierischen Wärme 261. — Dekortikation d. Getreides 764.
Rubricius (H.), Best. v. Mangan in Eisen u. Stahl 281.
Rudenko, Verh. d. neutralen Schwefels bei Stoffwechselstörungen 386.
Rücker (A. W.), Beziehung zwischen d. Dichte u. d. Zus. verdünnter Schwefels. 645.
Rügheimer (L.), Einführung zweiwertiger Radikale in das Piperidin 304.
Rümker (K.), Vegetationsvers. mit ungleichzeiliger Gerste 768.
Rürup (L.), Kohlenstoffbest. in Eisen u. Stahl 278.
Ruhemann (S.) u. Dufton (S. F.), Schleims. 845.
Ruhemann (S.) u. Morrell (R. S.), Einw. v. Ammoniak auf d. Äther organ. Säuren 846.
Rupp (G.), Neue Stahlquelle in Bad Griesbach 569. — Siehe: Engler (C.).
Saare, Best. d. Wassergehaltes d. Kartoffelstärke 94.
Sabatier (P.), Siliciumselenid 524. 612. — Borsulfide 612. — Borselenid 612.
Sabbatani (L.), Salicylsäureäthylester 671.
Sachaud, siehe: Lepierre (C.).
Sachse (H.), siehe: Liebermann (C.).
Sack (P.), Leitfähigkeit v. Kupfervitriollsgg. 6.
Sadomsky (J.), siehe: Hell (C.).
Salkowski (E.), Peptotoxin Brieger's 260. — Bemerkungen zu Obigem 262.
Salkowski (H.), Thioharnstoffe 752.
Salomon (F.), Eine neue Thermometerskala 402.
Salomon (G.), Unterscheidung d. Xanthinkörper im Harne 822.
Salvatori (S.), Derivv. d. Acetothienonoxalesters 923.
Salzbergwerk Neu-Stafsfurt, Reinigung des Kaliummagnesiumcarbonats 192*.
Salzer (Th.), Jodprüfung 499. 889.
Sanarelli (G.), Ursachen d. natürlichen Immunität gg. d. Milzbrand 183.
v. Sandberger (F.), Erzgang d. Grube Sagra Familia 678. — Zinnhaltiges Magneteisen 830.
Sandoz, siehe: Kern.
Sauer (A.), Granitit v. Durbach 211.
Sauer (E.), Laboratoriumsutensilien 289.
Sauer (E.) u. Büchner, Spritzflasche 289.
Sauer (E.) u. Meyerhoff, Krystallisierschalen 289.
Sauer (F.), Darst. v. Malzwein 736*.
Sauer (H. E.), siehe: Long (J. H.).
Sauer (J.), Verfahren zu dauernder Erhaltung der Geschmeidigkeit frischer Pflanzenteile 640*.
Sauer (K.), Curare diabetes 356.
Sautermeister (O.), Prüfung d. metallischen Eisens auf Arsen 416.
Sawtschenko (J.), Immunität gg. Milzbrand 183.
Scacchi (E.), Studien zur vesuvischen Mineralogie 875.
Scala (A.), Best. d. Verunreinigungen d. Alkohols 94. — Der Rum u. seine Verfälschungen 318.
Schäfer (A.), Oxime unsymmetrischer Ketone 662.
Schäffer (H.), Essaïn 781.
Schärges, Eisenpräparate 274.
Schafer, siehe: Hess.
Schaffer (F.), Einfl. d. Mycoderma vini auf d. Zus. d. Weines 254.
Schall (C.) u. Kossakowsky (L.), Verdunstung 743.
Scharizer (R.), Falkenhaynit 358.
Schaw (W. N.), Theorie d. Lsgg. 6.
Scheel (C.), Ausdehnung d. W. mit d. Temperatur 409.

Scheibe (A.), Ursprung d. Citronens als Bestandteil d. Milch 258.
Schenkel (J.), Glycerin 899.
Scheurer-Kestner, Polymeren d. Ricinoleïns. 456. — Sulfoss. durch Einw. v. Schwefels. auf Ricinusöl 652. — Verbrennungswärme d. Steinkohle 898.
Scheurlen, Wrkg. d. Zentrifugierens auf Bakteriensuspensionen 581.
Schiff (H.), Zu W. v. Miller's Bemerkungen zur Konst. d. Phenanthrolinbasen 471.
Schiff (R.), Chloralimid 156. — Epichloramin 461.
Schiff (R.) u. Tarugi (N.), Oxime des Chlorals u. d. Butylchlorals 458.
Schindler (T.), Crotonaldoxim 851.
Schindler (F.), Wertschätzung d. Wiesenheues 288⁰.
Schirmer, Anbau v. Futterpflanzen 288⁰.
Schlagdenhauffen u. Braun, Absorption v. Brom durch Fette 92.
Schlarb (C. Ch.), Kondensation v. Meldola's Blau mit Aminen d. Benzol- u. Methanreihe 782.
Schlesinger (A.), Diastische Wrkg. d. menschlichen Speichels 381. 636.
Schlösing jun. (Th.), Atmosphäre des Ackerbodens 492.
Schmahl (E.), Farbenbindemittel 447*.
Schmid (E.), siehe: Nobbe (F.).
Schmidt, Phenokoll als Antipyretikum u. Antirheumatikum 766.
Schmidt (A.), Zustand d. Blutes im Organismus 257.
Schmidt (C.), Zweites Vork. v. dichtem Vesuvian in d. Schweizeralpen 76. 357.
Schmidt (E.), Cholin 695. — Pharmazeutisch-chem. Mitteilungen 703. — Milchprüfung 777.
Schmidt (G. C.), Dampfdrucke homologer Verbb. 100.
Schmidt (R. E.) u. Gattermann (L.), Oxyderivv. d. Alizarinblaues 351.
Schmidt (Th.), Fabrikation v. Sodakrystallen 237.
Schmiedeberg (O.), Zus. d. Knorpels 123.
Schmitt (R.) u. Hähle (H.), Brenzkatechincarbonss. 346.
Schmitz-Dumont (W.), Arsenvanadinss. 340. — Neue Bürette 772.
Schneider (E. A.), Sulfide d. Goldes 370. — Siehe: Barus (C.).
Schneider (R.), Wismut d. Handels 373.
Scholtz (M.), Einw. v. Ammoniak auf o-Xylylenbromid 424.
Scholvien (L.), Jodophenin 134. — Phenacetinprüfung 134.
Schott (O.), Einige physikalische Eigenschaften v. Gläsern 643.
Schotten (C.), Verbb. v. Mono- u. Dibromisatin mit Piperidin 863.
Schroeder (M. J.), Aconitinum nitricum 671.
Schramm (J.), Einfl. d. Lichtes auf d. Verlauf chem. Reaktionen 9.
Schreber (R.), Siedepunkt v. Fll. u. Flüssigkeitsgemischen 105. — Sieden von Ammoniak haltendem Glycerin 485.
Schreib (H.), Ammoniaksodaprozefs 312.
Schröder (K.), Desinfizierende u. fäulniswidrige Wrkg. d. Torfmulls 254.
Schröder u. Strassmann, Vergiftungen mit Dinitrobenzol 355.
Schtschukarew (A. N.), Reaktionsgeschwindigkeiten d. direkten Verb. v. Halogenen mit Metallen 837.
Schükarew (A.), Reaktionsgeschwindigkeiten zwischen Metallen u. Haloiden 412.
Schütz (J.), Araeosaccharimeter 770.
Schützenberger (P.), Flüchtigkeit des Nickels unter d. Einfl. d. Chlorwasserstoffs. 417.
Schulhöfer (L.), Einw. v. Zinnchlorür auf Nitrophenylindazolcarbons. 660.
Schulthess (O.), siehe: Michael (A.).
Schultz (N. K.), Bereitung einiger Nährsubstrate 585.
Schulz (M.) u. Weyl (Th.), Lymphe 558.
Schulz (O.), App. zur Ermittelung des Kohlensäuregehaltes d. Zimmerluft 726.
Schulze (E.), Chem. Zus. d. pflanzlichen Zellmembranen 472. — Siehe: v. Planta (A.).
Schulze (E.) u. Likiernik (A.), Lecithin d. Pflanzensamen 36. — Bildg. v. Harnstoff bei d. Spaltung d. Arginins 757.
Schulze (E.), Steiger (E.) u. Maxwell (W.), Zus. einiger Leguminosensamen 674.
Schwager (A.), siehe: Leppla (A.).
Schwartz (Ch.), siehe: Nölting (E.).
Schwarz (P.), Reines β-Pikolin 172.
Schweissinger (O.), Nachw. v. Thranen in Pflanzenölen 229.
Schweitzer (R.), Siedepunktsbest. hochmolekularer Körper 655.
Schwicker (A.), Verw. d. Jods. u. Broms. in d. quantitativen Analyse 219. — Neues Reagens auf Aceton 507.
Sclavo u. Gossio, Neue Gärung d. Stärke 253.
Sederholm (J. J.), Archäische Eruptivgesteine aus d. südwestl. Finnland 212. — Finnländische Rapakiwigesteine 563.
Seegen (J.), Kraftquelle für d. Arbeitsleistungen d. Tierkörpers 713.
Seger (H.), Japanisches Porzellan u. dessen Dekoration 895.
Seger (H.) u. Aron (J.), App. zur schnellen Best. des Kohlensäuregehaltes in Rauchgasen 603.
Seibels (A.), Darst. v. braunem Schwefellanolin 192*.
Seibert (R.), siehe: Claus (A.).

Seidler (P.), Darst. einer Disulfos. d. α-Oxynaphtoës. 366*.
Seiler (F.), Best. d. gesamten freien Säure im Weine 94.
Seitz (O.), Halogenhaltige Amine d. Fettreihe 797.
Sekiya (S.) u. Kikuchi (Y.), Eruption des Bandai-San 878.
Selhorst (S. B.), Keratohyalin 257.
Semenow (A. M.), Verfälschung d. Moschus 670.
Serafini (A.), Wurstwaren 827.
Sestini (F.), Vegetationsverss. mit Weizen unter Ersatz v. Magnesia durch Beryllerde 46.
Seubert (K.), Basische Zinksulfite u. ihre Best. in Verbandstoffen 275.
Seubert (K.) u. Pollard (W.), Aluminiumchlorid 791.
Seyewetz (A.), Einw. d. Phenylhydrazins auf Phenole 538.
Shepherd (H. H. B.), Glaser'sche oder Alkoholmethode zur Best. d. Eisenoxyds u. d. Thonerde in Phosphaten 86.
Shields (J.), Äthylfumars. u. Äthylmaleïns. 845.
Shimer (P. W.), Notizen über d. Kohlenstoff in d. Normaleisenprobe 500.
Shutt (F. T.), Die Babcock-Methode zur Best. d. Fettes in d. Milch 281.
Siebel (W.), Europhen in bakteriologischer u. pharmakologischer Hinsicht 437. — Jodophenin 487.
Sieber (N.), siehe: Macfadien (A.).
Siedel (J.), Fett u. Trockensubstanz d. Milch einiger Gebirgsschläge 208.
Siedler (P.), Keimgehalt v. Salzlsgg. 182.
Siedler (P.) u. Waage (Th.), Aschengehalt d. Kamala 310.
Siefart (G.), Therapeutische Wrkg. des Diuretins 264.
Siegfried (M.), Spaltungsprodd. d. Eiweifskörper 712.
Sievert (P.), siehe: Wenzel (W.).
Silber (P.), siehe: Ciamician (G.).
da Silva, siehe: Ferreira.
Simpson, siehe: Brooke.
Sinclair (W.) u. Mackay (M.), Mischung zum Ausfrischen v. Fässern 95*.
de Siqueira (D.), Umsetzung v. Kalksalzen mit Soda 239.
Sittig (K.), Echtheit d. fetten Öle 894.
Sjögvist (J.), siehe: Mörner (K. A. H.).
Skraup (Z. H.), Theorie d. Doppelbindg. 193. — Umwandlung d. Maleïns. in Fumars. 194. — Einw. v. Jodwasserstoff auf Chinaalkaloide 866.
Smith (C. G.), siehe: Gooch (F. A.).
Smith (E. F.), Zers. v. Chromeisenstein 497.
Smith (E. F.) u. Keller (H. F.), Anw. d. elektrolytischen Methode auf Palladium 85.
Smith (E. F.) u. Muhr (F.), Elektrolytische Trennungen 497.
Smith (G. H.), Behandlung von Harzen behufs Darst. v. Lacken 96*.
Smitth (H. F.), Cannabinin 702.
Snodgrass (W.), siehe: Mac Hendrick (J. G.).
Snow (C. H.), Türkis im südwestl. Teile v. Neumexiko 143.
Snow (H. W.), Caffeïnsalze, ihre Darst. u. Zus. 307.
Sochaczewski, Ermittelung v. gezuckerten Weinen in natürl. Weifsweinen 320.
Sochalzewski (E.), Antipyrinchininvalerianat 485.
Société Anonyme des Matières Colorantes, Darst. eines wasserlöslichen blauen Farbstoffes d. Indulinreihe 511*. — Darst. eines roten Farbstoffes aus Fluoresceïn 336*. — Darst. v. Disazofarbstoffen d. Azoxyanilins 366*. — Darst. v. Disazofarbstoffen d. Azoxyanilins u. seiner Homologen 904*.
Söderbaum (H. G.), Konfiguration des ω-Isonitrosoacetophenons 54. — Cyannitrosoessigs. 292.
Solereder (H.), Neue Drogen 276.
Soltsien (P.), Nutzbarmachung v. Lupinen, Rofskastanien u. Eicheln 825. — Prüfung verschiedener Öle 889.
Sommer (A.), Darst. v. neutralen trocknenden Anstrichölen 608*.
Sommerfeld (P.), Imidazole 426.
Souvant, Neues Verfahren der Brotbereitung 394.
v. Sowinski (W.), Hydrierungsstufen d. Naphtoëss. 430.
Soxhlet (F.), Verbessertes Verfahren d. Milchsterilisierung 483. — Trockenapp. 289.
Soxhlet (V. H.), Anw. v. vegetabilischen u. Teerfarbstoffen zur Erzielung echter Farbtöne 327. — Indigogrün 330.
Spencer (J.), Best. d. Glycerins in d. Seife 232.
Spica (M.), Verh. v. Strontiumtartrat zu gegipsten Weinen 322.
Spica (P.) u. Carrara (G.), Thiazoverbb. 157.
Spilker (A.), siehe: Krämer (G.).
Spilker, siehe: Brooke.
Spitzer (W.), Darmwrkg. d. Opiums u. Morphins 478.
Sprague (Ch. T.), Äthylthiacetoacetat 295. — Siehe: Ebstein (W.).
Staaden (F.), Verwertung geringhaltiger Manganerze 287*.
Stahel (R.), siehe: Fischer (E.).
Stahl (W.), Sulfatisierende Röstung eisen-, mangan- und magnesiahaltiger armer Kupfererze 902.
Standke (O.), siehe: Klinger (H.).

Staveley (W. W.), Hohöfen- oder Koksofenöle 688*.
Steiger (E.), siehe: Schulze (E.).
Steinschneider (J.), Phosphate des Kupfers 51.
Stelzner (R.), siehe: Homans (J.).
Stettenheimer (L.), siehe: Bamberger (E.).
Stewart (A.), Thioderivv. d. o-Amidobenzamids 859.
Stöcker (H.), siehe: Goldschmidt (H.).
Stöhr (C.), siehe: Heuser (A.).
Stohmann (F.), Kalorimetrische Unterss. 837.
Stohmann (F.) u. Kleber (A.), Hydrierung geschlossener Ringe 8.
Stohmann (F.) u. Langbein (H.) Wärmewert d. Nahrungsbestandteile 837.
Stokes (A. W.), Einfl. v. Milchpräservativs 397.
Stokes (G. G.), Optischer Nachw. d. Ggw. suspendierter Substanzen in d. Flamme 833.
Stoklasa (J.), Monoferriphosphat u. Monoaluminiumphosphat 767.
Stone (G. H.), Asphalt v. Utah u. Colorado 568.
Stone (W. E.), Quantitative Best. d. Furfurols u. d. Pentosen 892.
Stone (W. E.) u. Lotz (D.), Neue Quelle für Xylose 121. — Xylose aus Maiskolben 121.
Stoney (J. G.), Tabelle zur leichten Umwandlung englischer in metrische Einheiten 642.
Strasser (L.), siehe: Bamberger (E.).
Strassmann (F.), Nährwert u. Ausscheidung d. Alkohols 382. — Siehe: Schröder.
Streng (F.), o-Nitrotoluol 297.
Stringfellow (J. H. W.), Fabrikation v. Gas 398*. — Behandlung flüssiger Kohlenwasserstoffe 400*.
v. Strombeck (H.), Best. d. Verdampfungswärme d. flüssigen Ammoniaks 153.
Stscherbakov (A. M.), Einfl. einer vermehrten Absonderung des Magensaftes auf d. Erkrankungen d. Magens 262.
Stuhl (M.), Wasserstrahl-Luftpumpe 516.
Stutzer (A.), Röst-, Darr- u. Trocknungsindustrie 270. — Verfälschung d. Thomasschlacke 491.
Sudborough (J. J.), Einw. v. Nitrosylchlorid auf Metalle 524. — Einw. v. Nitrosylchlorid auf ungesättigte Kohlenverbb. 794.
Sukow (A.), siehe: Homans (J.).
Swaving (A. J.), Sättigungszahlen für d. flüchtigen Fettss. d. niederländischen Buttersorten 229.
Swinburne (J.), Elektrolyse 609.
Swoboda (E.), Desinfektionswert v. sogen. Carbolpulver 595.
Sykes (B. C.) u. Blamires (G.), Abscheidung v. Wasserstoff u. leichten Kohlenwasserstoffen aus Wassergas od. Generatorgas 94*.
Sykes (W. J.), Stickstoffhaltige Bestandteile d. Gerste u. d. Malzes 325.

Täuber (E.), Darst. v. Diamidocarbazol u. Diamidodimethylcarbazol 688*.
Täuber (E.) u. Löwenherz (R.), Dimethylcarbazol 811.
Tafel (J.), Strychnin 628.
Tahara (Y.), Synthese d. Peonols 426. — Adonin 818.
Targioni-Tozzetti (A.) u. Del Guercio (G.), Widerstandsfähigkeit junger Rebstöcke gg. d. Wrkg. verschiedener insektentötender Mischungen 684.
Tarugi (N.), siehe: Schiff (R.).
Tatters (J. G.), siehe: Lyte (F. M.).
Taylor (W. R.), Darst. v. Cement 367*.
Teclu (N.), Zur Kennzeichnung d. Flamme 609.
Termier, Das krystalline Massiv des Mt. Pilat 880.
Termier, siehe: Michel-Lévy.
The Borax Company, Limited, Behandlung v. Calciumborat od. Boracit 95*.
The Clayton Aniline Company Limited, Darst. gemischter Azofarbstoffe 512.*
Thede, Cherosen-shale 332.
The Great Western Aluminium Smelting and Refining Comp. Incorporated, Darst. von Aluminium 688*.
Thiele (J.), Scheidung u. Best. d. Antimons 500. — Nachw. d. Arsens 724.
Thieme (P.), Einw. v. Ammoniak u. Methylamin auf nitrierte Oxybenzoësäureäther 27.
Thies (H.) u. Cleff (F.), Färben und Drucken mit Anilinschwarz 736*.
Thörner (W.), Universalapp. zur Ausführung v. Analysen d. Industriegase 189. — Bei welchem Säuregehalt gerinnt die Kuhmilch beim Aufkochen 482. — Verwendung d. Zentrifuge bei analytischen u. mikroskopischen Arbeiten 770.
Thomas (E.), siehe: Roos (L.).
Thompson (C. M.), Didym 792.
Thoms (H.), Spermin u. Piperazin 134. — Benzol- und Cinnamyleugenol 197. — Einige chem. Bestandteile d. Blüten v. Chrysanthemum cinerariaefolium 670. — Prüfung u. Wertbest. v. Nelkenöl 894.
Thomson (W.) u. Lewis (F.), Einw. verschiedener Metalle, Metallsalze, Säuren u. oxydierender Substanzen auf Kautschuk 867.
Tornöe (H.), Allylalkohol 794.
Thümmel (H.) u. Kwasnik (W.), Un-

ters. d. fetten Öles v. Schleichera trijuga 16.
Thoulet (J.), Diffusion d. süfsen W. in Meerw. 1.
Thun (K.), siehe: Curtius (Th.).
Timofejeff, Lösungswärme u. Löslichkeit einiger organ. Säuren in Methyl-, Äthyl- u. Propylalkohol 13. 108. — Spez. Wärme einiger Lsgg. 412.
Tissier, Trimethyläthylaldehyd 195.
Tissot (G.), siehe Juillard (P.). — Siehe: Michael (A.).
Tite (G.), siehe: Rousseau (G.).
Tivoli (D.), Dehydracets. 20. — Siehe: Cavazzi (A.).
Tizzoni (G.) u. Cattani (G.), Widerstandsfähigkeit d. Tetanusbacillen 32. — Tetanusantitoxin 32. 581.
Töhl (A.), Synthese d. p-Propyltoluols u. d. p-Isopropyltoluols 159.
Tollens (B.), Bemerkung zu Ost's Abhandlung 375. — Reaktionen d. Xylose u. Arabinose 729.
Tollens (B.) u. Wigand (P.), Pentaerythrit 651.
Tolomei (G.), Einw. d. Lichtes auf d. Essiggärung 254.
Tomlinson (Ch.), Wrkg. geringer Beimengungen fremder Substanzen 74.
Toula (F.), Gesteine aus Ostafrika 831.
Trapeznikoff, Schicksal der Spaltpilzporen im tierischen Organismus 719.
Traube (J.), Zur Dissociationshypothese 6. 908. 909. — Kapillaritätskonstanten organ. Stoffe in wss. Lsgg. 787.
Traube (M.), Sulfurylhyperoxyd 147.
Trautmann (E.), siehe: Nölting (E.).
Trautzsch (H.), Der Wolpert'sche Luftprüfer 98.
Treadwell (F. P.), Best. d. Schwefels 277.
Trevor (J. E.), Lsgg. v. Doppelsalzen 102. - Gleichzeitige Löslichkeit v. Salzen in W. 405.
Trillich (H.), Beurteilung gemahlenen Pfeffers 779. — Malzkaffee u. Kaffeesurrogate 825.
Trotter (A. P.), siehe: Rideal (S.).
Tschaplowitz (F.), Kohlensäurebest. 222.
Tschermak (G.), Neue Chloritanalysen 360.
Tscherne (M.), Bleiniere nach Bournonit v. Litica in Bosnien 871.
Tscherwen-Iwanoff (N.), Polymeres Trichloracetonitril 530.
Tschirch (A.), Färben v. Nahrungs- u. Genufsmitteln 721.
Tschirch (A.) u. Österle (O.), Sandsteinanalysen 902.
v. Türin (V.), Bemerkung 411.
Turpin (G. S.), Einw. v. Pikrylchlorid auf Amine 747.
Tutton (A. E.), Krystallographisch-chem. Unterss. aus d. Royal College of Science zu London 111.
Twitchell (E.), Best. v. Harz in seinen Mischungen mit Fettss. 734.

Ulrich (E.), Unlösliche Azofarben auf Indigogrund 327.
Unna (P. G.), Neue Färbemethode für Tuberkelbacillen 438. — Dampftrichter 738.

Valenta (E.), Erhöhung d. Lichtempfindlichkeit d. Asphalts 685. — Künstl. Asphalt 687. — Chutâmaharz 687. — Harz v. Doona zeylanica Thw. 308. — Lerchenterpentin 488.
Van Bijlert (A.), Beobachtungen auf kryoskopischem Gebiet 834.
Van de Moer (J.), Cytisin 177.
Van Dorp (W. St.), siehe: Hoogewerff (S.).
Vanino (L.), Best. d. Wasserstoffsuperoxydes 727.
Van Itallie (L.), Reaktion auf Schwefelwasserstoff 498. — Eisenbest. in Solutio Ferri albuminata 503.
Van Lessen, Ein Tripelsalz d. salpetrigen Säure $PbCuK_2(NO_2)_6$ 148.
Van Oldruitenborgh (A. W. S.), Darst. v. Aluminium durch Zink 688*.
Van't Hoff, Theorie d. Lsgg. 6. — Ausnahmen vom Raoult'schen Gesetze 244.
Varet (R.), Cyanverbb. d. Magnesiums 246. — Einw. v. Ammoniak auf Quecksilberhalogenverbb. 251. 615.
Vaubel (W.), Vorwiegendes Auftreten v. Äthern statt d. Allenkohlenwasserstoffe aus d. entsprechenden Halogenverbb. u. alkoholischer Kalilauge 115. — Acetonkali u. Acetonnatron 117. — Ring- u. Kernbildg. d. Kohlenstoffverbb. 423.
Venturini (V.), Gehalt verschiedener Extrakte an Alkaloiden 489.
Verband landwirtschaftlicher Versuchsstationen im deutschen Reiche, Extraktionsverfahren bei Superphosphaten 724.
Vernon (H. M.), Mangantetrachlorid 150. — Ermittelung d. Molekulargewichte v. Fll. aus ihren Siedepunkten 518.
Vieth (P.), Fettfreies Papier für d. Milchanalyse 506.
Vigier (P.), Chininlaktat zu hypodermatischen Injektionen 309.
Vignon (L.), Schmelzpunkt gewisser Systeme aus zwei organ. Verbb. (Kohlenwasserstoffen) 539. 937, — Molekulare Verbb. organ. Körper durch Schmelzung 937.
Ville (J.), Verbb. d. Aldehyde mit phosphoriger Säure 343.

Viliers (A.), Art d. Einw. d. Buttersäurefermentes auf d. Umwandlung d. Stärke in Dextrin 549.
Viron (L.), Rolle d. Schizophyten bei d. Umsetzungen, welche sich in d. „destillierten Wässern" abspielen 181.
Vis (G. N.), Ein neue antipyretisch wirkendes Chinolinderiv. 490.
Vitali (D.), Nachw. v. Saccharin 91. — Zustand d. Schwefels. in gegipsten Weinen 605.
Vizern u. Nicolas (C.), Best. v. Fetten in d. Vaseline 597.
Vladesco (D.), Einw. auf einige Ketone d. Fettreihe 919.
Völler (F.), Verbessertes Pyknometer 402.
Vogel (E.), Lage d. Absorptionsstreifen u. Lichtempfindlichkeit organ. Farbstoffe 408.
Vogel (J. H.), Rübenanbauverss. in Portugal 46. — Einfluſs d. Wasserkonsums auf d. Nährstoffverbrauch d. Tiere 47. — Antimongewinnung in Portugal 190. — Best. d. Kalkes in Phosphaten 224. — Analyse d. Zuckers u. Tannins im Weine 509. — Analyse südländischer, speziell portugiesischer Weine 607. — Vesuvian 829.
Vogel (O.), Kohlenstoffbest. in Eisen u. Stahl 223. 500.
Volpi (A.), Homologe d. Akridins 938.
Vortmann (G.), Elektrolytische Best. v. Metallen 773. — Kobaltdioxyd 792.
Voss (G.), Ameisensaure Salze 917.
Voswinkel (A.), Vork. v. Xylose liefern- dem Gummi 655. — Ggw. v. Mannan in Secale cornutum 766.
de Vrij (J. L.), Chininum tannicum 672.

W., Verbesserung d. Soxhlet'schen Milch-Sterilisierungsapparates 479.
Waage (Th.), Unters. d. Milch 269. — Harzgehalt d. Jalape 311. — Komprimierte Vegetabilien 395. — Siehe: Siedler (P.).
Wada (T.), Ausbruch des Bandai-San im Juli 1888 878.
Wade (C. M.), Chem. Studie an Poa pratensis 493.
Wagner (G.), Entgegnung auf Markownikow's Bemerkungen 167. — Konst. d. Pinens 537. — Oxydation tertiärer Alkohole 843. — Oxydation gemischter Monocarbonylketone d. aliphatischen Reihe 848.
Wagner (K. E.), Analyse d. Magensaftes 733.
Wahl (R.) u. Henius (M.), Rolle der Kohlens. im Biere 323.
Wald (F.), Adhäsion beim Gefrierpunkte 104. — Energieinhalt 689.
Walden (P.), Tetrins. u. Oxytetrins. 343.
Walker (J.), Periodische Anordnung der Elemente 8. — Neue Lösungstheorie 833.
Wallach (O.), Terpene u. Campher 166. — Terpene u. ätherische Öle 166. 627.
Wallenstein (F.), siehe: Jolles (A.).
Walter (G.), Ichthulin 630.
Wanklyn (J. A.), Isoglyceridtheorie 919.
Wanklyn (J. A.) u. Cooper (W. J.), Natur der Lsg. 405.
Wanklyn (J. A.) u. Johnstone (W.), Best. d. Glycerins in Fetten 92. — Natur d. Lsg. II u. III. 406.
Warden (C. J. H.), Asche 820.
Warington (R.), Nitrifikation 202. 491.
Warren (H. N.), Siliciumhäute 50. — Neue Unterss. über d. knallsauren Salze 422. — Reduktionsvermögen d. Siliciums 523. — Einfl. d. Lichtes auf explosive Gase 908.
Wartha (V.), Metallkohlenoxydverbb. 338.
Watel (E.), siehe: Massignon (J.).
Wauters, Saccharin im Biere 326.
Weber (E.), siehe: Herrmann (O.).
Weber (K.), Elektrolytische Gewinnung d. Aluminiums 901.
Weed (W. H.), Ein goldhaltiger Quellabsatz 563.
Weeren (J. M.), Schwerlöslichkeit d. chem. reinen Zinkes in Säuren 451.
Wegmüller, Best. der Gesamtalkaloide 892.
Wehmer (K.), Einfl. d. Temperatur auf d. Entstehung freier Oxals. in Aspergillus niger van Tiegh 474. — Entstehung und physiologische Bedeutung der Oxals. im Stoffwechsel einiger Pilze 476. — Zers. d. Oxals. durch Licht- u. Stoffwechselwrkg. 665.
Wehr (R.), siehe: Claus (A.).
Wehrspann (G.), siehe: Herzfeld (A.).
Weigelt (C.), Abfälle d. Seefischerei 47.
Weigle (Th.), Zuckerhonig 485.
Weiler (R.), siehe: Just (T. W.).
Weinschenk (E.), Serpentine aus d. östl. Zentralalpen 74. — Siehe: Cohen (E.).
Weinwurm (S.), Milchfettbest. mittels d. Demichel'schen Apparates 509.
Weiske (H.), Körpergewicht d. Tiere 669.
Weiss (J.), Mikrochem. Reaktion d. eosinophilen Zellen 886.
Welter (A.), Einw. v. unterchlorig. Säure auf Monobromchinoline 65.
Wender (N.), Einfl. inaktiver Substanzen auf d. Drehungsvermögen v. Traubenzuckerlsgg. 375. — Gaultheriaöl 486. — Fälschungen in Österreich-Ungarn 827.
Wenski (W. W.), Entfettung od. Entölg. fett-, bez. ölhaltiger Stoffe 48*.
Wenzel (W.) u. Sievert (P.), Darst. ein. feuerfesten Beleges auf Glasplatten 446*.
Werner (E. A.), Einw. v. Essigsäureanhydrid auf substituierte Thiocarbamide

22. 297. — Einw. v. Phenylthiocarbimid auf Essigs. 23. 375. — Darst. v. aromatischen disubstituierten Thiocarbamiden aus primären Aminen u. Schwefelkohlenstoff 661.
Wertheimer (E.), Ausscheidung der in das Blut eintretenden Galle durch die Leber 666.
Weyert (F.), Verteilung des im Blute zugeführten Zuckers 477. 762.
Weyl (H.), siehe: Pictet (R.). — Siehe: Schulz (M.).
Whetham (W. C. D.), Geschwindigkeit d. Ionen 1.
Whiteley (R. L.), Verbessertes Ölbad f. Färberei-Laboratorien 327.
Whiteley (R. L.) u. Wood (J. T.), Löwenthal'sche Methode d. Gerbstoffunters. 282.
Widman (O.), Umlagerungen d. Propylgruppe 857.
Wiechmann (F. G.), Einw. v. Salzsäure auf Invertzucker, Dextrose u. Lävulose 745. — Best. d. Saccharose 778.
Wiernik (J.), siehe: Marchal (C.).
Wigand (P.), siehe: Tollens (B.).
Wiggert (F.), siehe: v. Reis.
Wijsmann (H. P.), Stickstoffgehalt der Hefe 759.
Wilbrand (F.), Absorption v. Kali und Ammoniak durch Ackererde 675.
Wilckens (M.), Fütterungsverss. 207.
Will (H.), Zwei Hefearten, welche abnorm. Veränderungen im Bier veranlassen 353.
Willgerodt (C.), Chlorphenylhydrazin u. einige Derivv. dess. 163.
Willgerodt (C.) u. Böhm (A.), Pikryl-o-p-dinitrophenyl- u. Nitroazo-, resp. Nitrosoazo-p-chlorphenylhydrazin 58.
Willgerodt (C.) u. Ellon (L.), Nitrohalogenhydrazo- u. Nitrohalogenazoverbb. 375.
Williams (G. H.), Mineralogie v. Maryland 875.
Williams (J. F.), s.: Brackett (R. N.).
Williams (R.), Best. von Fett im Oleïn (Türkischrotöl) 596.
Willm (E.), Wässer von Rennes les Bains 569.
Wilm (Th.), Fünffach-Schwefelantimon 790.
Wilson (J. A.), Best. d. Rohrzuckers in d. Seife 596.
Wimmer (H.), Unters. v. Schweinefett 779.
Wing, siehe: Roberts.
Winkelmann (A.), Berichtigung zur spezifischen Wärme d. Quecksilbers 411.
Winkler (C.), Reduktion von Sauerstoffverbb. durch Mg 337.
Winogradsky (S.), Bildg. u. Oxydation d. Nitrite während d. Nitrifikation 491.
Winternitz (H.), Alkalimetrie d. Blutes 634.
Witt (O. N.), Azoniumbasen 59. — Geschichte d. Eikonogens 331.
Wittelshöfer, Anw. der Flufss. u. der schwefligsaurem Kalkes 605.
Wladimiroff (A.), Osmotische Verss. an lebenden Bakterien 437.
Wohl (A.) u. Kollrepp (A.), Darst. von Invertzucker 736*.
Wohlmann (L.), Salzsäureproduktion des Säuglingsmagens im gesunden u. krank. Zustande 477.
Wohltmann, Kulturwert der tropischen Laterite 767.
Wolf (E.), Aschengehalt d. Rebstockes 606.
Wolfbauer (E.), Darst. d. Thonerdekohle 238.
Wolff (C. H.), Zerlegung geringer Meng. v. Arsenwasserstoff durch d. Induktionsfunkenstrom 776.
Wolff (L.), Hydroxylävulins. u. Acetakryls. 652.
Wollny (E.), Verh. der atmosphärischen Niederschläge zu Pflanze u. Boden 203. — Permeabilität des Bodens für W. 203.
Wood (J. T.), siehe: Whiteley (R. L.).
Woodworth, siehe: Atkinson.
Wooldridge (L. C.), Gerinnung d. Blutes 762.
Wright (R.), Farr (E. H.).
Wulz (P.), siehe: Bamberger (E.).
Wunder (J.), Animalische Leimung d. Papieres 443.
Wyrouboff (G.), Krystallform zweier Dichromate 145. — Krystallformen einiger Ceriumsalze 145. — Farbenänderung d. Kobaltchlorürs 339.

Youle (W. E.), siehe: Rideal (S.).
Young (S.), Dampfdruck d. Quecksilbers 339. — Dampfdrucke d. Dibenzylketons 348. — Dibenzylketon 348.

Zacharias (E.), Einw. v. Ammoniak auf substituierte o-Amidobenzoësäureester 56.
Zaloziecki (R.), Bildg. v. Erdöl u. Erdwachs 82. — Konst. d. Sauerstoffverbb. (Säuren) im Erdöl 153. — Bildg. saurer Verbb. im Erdöle 420. — Entstehung d. Erdöles 769.
Zanetti (C. U.), Neue Methode zur Best. d. Konst. d. Homologen d. Pyrrols 19. — Konst. d. Äthylpyrrole 744.
Zatti (C.) u. Ferratini, Molekulargewicht d. Nitrosoindols 61.
Zatti (C.) u. Ferratini (A.), Einw. v. Methyljodid auf α-Methylindol 935.
Zawadsky, Zus. d. normalen menschlichen Pankreassekretes 263.
Zelinsky (N.) u. Buchstab (L.), Stereoisomere Phenylmethylbernsteinss. 299.

Zeller (J.), Darst. eines für Klär- u. Filtrierzwecke verwendbaren Stoffes aus Posidonienschiefer 640*.
v. Zeynek (R.), Saure Erde aus Persien 361.
Zibell (J. D.), o-Oxyazofarbstoffe 56. — Siehe: v. Kostanecki (St.).
Ziemssen (H.), siehe: Lellmann (E.).
Zillessen (H.), Bildg. v. Milchs. u. Glykose in d. Organen 43.
Zimányi (K.), Brookit aus Tyrol 563.
Zincke (Th.) u. Müller (H.), Einw. v. Chlor auf Oxychinoline 814.
Zuco (F. M.), Alkaloid aus Chrysanthemum cinerariaefolium 944.
Zuntz (N.), Unwirksamkeit des Curare vom Magen her 356. — Nährwert d. Cellulose 382.
Zuntz (N.) u. Magnus-Levy (A.), Nährwert d. Brotes 391.

II. Sachregister.

Abfüllsterilisator (Neuhaus, Gronland und Öhlman) 271.
Absorptionsröhren (Gawalowski, A.) 905.
— streifen organ. Farbstoffe (Vogel, E.) 408.
Abwässer, Reinigung (Hagemann) 71; durch Elektrizität (Fermi, C.) 824. — d. Zuckerfabriken (Illing) 72.
Acetäpfelsäureanil (Bischoff, C. A.) 527.
Acetakrylsäure (Wolff, L.) 652. 653.
Acetaldehyd, Konst. (Brühl, J. W.) 17.
— Trithioderivv. (Baumann, E. u. Fromm, E.) 26.
Acetamidin (Lossen, W.) 750.
Acetanilid, physiologische Wrkg. (Gibbs, W. u. Reichert, E. T.) 127.
Acetessigäther, Amidobenzolderivv. (Pellizzari, G.) 56. — Aldehyduramide (Biginelli, P.) 159. — gechlorte Derivv. (Genoresse) 577.
Acetin, Einw. v. alkoholischem Kali (Allen, A. H. u. Homfrey, D.) 694.
Acetoglutarsäureäther, Einw. v. Ammoniak u. Anilin (Emery, W. O.) 111.
Aceton (Bamberger, E. u. Wulz, P.) 796.
— Einw. v. Natrium (Freer, P. C.) 116.
— neues Reagens (Schwicker, A.) 507.
— diessigsäuredilakton (Michael, A.) 529.
— dioxalsäureäther (Farbwerke, vormals Meister, Lucius & Brüning) 855*.
— kali (Vaubel, W.) 117.
— natrium, Einw. v. Chlorkohlensäureäther (Freer, P. C. und Higley, G. O.) 117.
— natron (Vaubel, W.) 117.
Aretonylaceton, Einw. v. Salpeters. (Angeli, A.) 459.
Aceto-phenon, Oxydation (Claus, A. u. Neukranz, W.) 464.
— — pinakolin (Beckmann, E. u. Paul, Th.) 932.
— — pinakon (Beckmann, E. u. Paul, Th.) 932.
— thiënonoxalester, Derivv. (Salvatori, S.) 923.
Acetoxim (Meyer, V.) 618.
Acettoluid, Einw. v. Chlor (Erdmann, H.) 752.
Acetum Scillae (Dieterich, E.) 131.
Acetyläpfelsäuredinaphtalid (Bischoff, C. A.) 527.
— — — naphtyl (Bischoff, C. A.) 527.
— äthylxylidin (Menton, K.) 468.
— amidoacetophenonoxim (Auwers, K. u. v. Meyenburg, F.) 430.
— — benzoësäureester (Zacharias, E.) 57.
— — benzophenon (Auwers, K. u. v. Meyenburg, F.) 430.
— benzol-azocumenol (Goldschmidt, H. u. Brubacher, R.) 427.
— — azokresol (Goldschmidt, H. u. Brubacher R.) 427.
— — hydrazocumenol (Goldschmidt, H. u. Brubacher, R.) 427.
— benzylthiocarbamid (Werner, E. A.) 22; (Dixon, A. E.) 23.
— butylchloraloxim (Schiff, R. u. Tarugi, N.) 459.
— chlorphenol (Daccomo, G.) 657.
— cumolhydrazophenol (Goldschmidt, H. u. Brubacher R.) 428.
— dibenzylthiocarbamid (Werner, E. A.) 22.
— diphenylenoxyd (Galewsky, P.) 662.
— euxanthon (Herzig, J.) 300.
— fisetin (Herzig, J.) 307.
— gallamide (Marx, M.) 469.
— methyl-indazol (Auwers, K. u. v. Meyenburg, F.) 430.
— — xylidin (Menton, K.) 467.
— monoäthyleuxanthon (Herzig, J.) 300.
— oxyhydrazobenzol (Goldschmidt, H. und Brubacher, R.) 428.
— phenyl-cabazinsäureester (Heller, G.) 469.
— — hydrazonphtalaldehydsäure (Allendorff, O.) 426.
— — isindazol (Auwers, K. u. v. Meyenburg, F.) 430.
— toluol-azophenol (Goldschmidt, H. und Brubacher, R.) 428.
— — hydrazophenol (Goldschmidt, H. und Brubacher, R.) 428.
Acetylen, Kondensation durch d. Effluvium (Berthelot) 577.

Acetylen, kohlenwasserstoff, neuer (Leroy, A. J.) 937.
— kupfer (Kuntzmann) 917.
Achyranthes aspera, Asche (Warden, C. J. H.) 820.
Acidum oleïnicum (Dieterich, E.) 131.
Ackerboden, Atmosphäre (Schlösing jun., Th.) 492.
Ackerbohne, Zus. d. Samen (Schulze, E., Steiger, E. u. Maxwell, W.) 675.
Ackererde, Absorption durch CO (Berthelot) 674; v. Kali und Ammoniak (Wilbrand, F.) 675. — Bildg. der Nitrate (Müntz, A.) 44.
Aconitinum nitricum (Schröder, M. J.) 671.
Adeps, suillus (Dieterich, E.) 131.
Adhäsion beim Gefrierpunkte (Wald, F.) 104.
Adonin (Tahara, Y.) 818.
Äpfelsäure, Darst. (Ordonneau, Ch.) 653. — Homologe (Michael, A. und Tissot, G.) 845. — Spaltungsprodd. (v. Pechmann, H.) 691.
Äther, Best. (Allen, A. H. u. Chattaway, W.) 89. — organ. Säuren, Einw. v. Ammoniak (Ruhemann, S. u. Morrell, R. S.) 846.
Äthoxybuttersäure (Purdie, T. u. Marshall, W.) 16.
— phenylglycin (Schmidt) 766.
— succinanilsäure (Schmidt) 766.
— tartranilsäure (Schmidt) 766.
Äthoxyl-benzylaminchlorhydrat (Goldschmiedt, G. u. Jahoda, R.) 301.
— diacetylphenylendiamin (Autenrieth, W. u. Hinsberg, O.) 699.
— dibenzolsulfondiäthylphenylendiamin (Autenrieth, W. u. Hinsberg, O.) 699.
— dibenzolsulfonphenylendiamin (Autenrieth, W. u. Hinsberg, O.) 699.
— dioxychinoxalin (Autenrieth, W. u. Hinsberg, O.) 699.
— phenylendiamin (Autenrieth, W. und Hinsberg, O.) 699.
Äthyl-akridin (Volpi, A.) 938.
— amin, Selen-, u. Schwefelderivv. (Coblentz, V.) 344.
— — sulfocyanplatinat (Guareschi, J.) 620.
— benzaldoximphenylcyanat (Goldschmidt, H. u. Kjellin, C.) 861.
— benzenylamidin (Lossen, W.) 750.
— benzol, Vork. im technischen Xylol (Nölting, E. u. Palmar, G. A.) 297.
— benzylphenylthiocarbamid (Dixon, A. E.) 23.
- bergaptensäure (Pomeranz, C.) 869.
— bernsteinsäure (Bischoff, C. A.) 528.
— chinolin (v. Miller, W.) 306.
— cymylketon (Claus, A.) 54.
— diseleniddiphtalaminsäure (Coblentz, V.) 344.
— disulfiddiphtalaminsäure (Coblentz, V.) 344.
Äthyleuxanthon (Herzig, J.) 300.
— fisetin (Herzig, J.) 307.
— fisetol (Herzig, J.) 307.
— — äthyläther (Herzig, J.) 307.
— fumarsäure (Bischoff, C. A.) 529; (Shields, J.) 845.
— furfuryl-harnstoff (Deutzmann, A.) 295.
— — thioharnstoff (Deutzmann, A.) 295.
— isophtalsäure (Döbner, O.) 161.
— maleïnsäure (Shields, J.) 845.
— — anhydrid (Bischoff, C. A.) 528.
— malonylchlorid, Einw. auf aromatische KW-stoffe (Béhal, A. u. Auger, V.) 660.
— mesitoylessigsäure (Béhal, A. u. Auger, V.) 661.
— methyl-äpfelsäure (Michael, A. u. Tissot, G.) 845.
— — amin (Hinsberg, O.) 751.
— naphtylamin (Bamberger, E. u. Goldschmidt, C.) 431.
— nitrosocyanacetat (Müller, P. Th.) 293.
— phenacetin, Darst. (Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.) 510*.
— phenylhydrazin (Pellizzari, G.) 157.
— piperylalkyl (Engler, C. u. Bauer, F. W.) 813.
— pyridyl-alkin (Engler, C. u. Bauer, F. W.) 813.
— — keton (Engler, C. u. Bauer, F. W.) 812.
— pyrrole, Konst. (Zanetti, C. U.) 744.
— salicylalcampher (Haller, A.) 350.
— saligenylcampher (Haller, A.) 350.
— sulfon-phensulfonal (Autenrieth, W.) 56.
— — sulfonal (Laves, E.) 698.
— thiacetoacetat (Sprague, Ch. T.) 295.
— thioharnstoff (Sommerfeld, P.) 426.
— xylidin (Menton, K.) 468.
Äthylen, Einw. v. NOCl (Sudborough, J. J.) 794. — ein ringförmiges Analogon (Bamberger, E. u. Lodter, W.) 169.
— diaminsulfocyanplatinat (Guareschi, J.) 621.
— methylphenyldiamin (Newman, H. E.) 348.
— naphtyldiamin (Newman, H. E.) 348.
— phenyldiamin, Derivv. u. Homologe (Newman, H. E.) 347.
— tolyldiamin (Newman, H. E.) 347.
— urethan (Rhoussopoulos, O.) 423.
— xylyldiamin (Newman, H. E.) 347.
Äthylenum bromatum (Donath, J.) 309.
Affinitätskoeffizienten, Beziehung zu d. Teilungskoeffizienten (Aulich, P.) 406.
Agar-Agar, Bereitung (Schultz, N. K.) 585.
Agelastica Alni (Giacosa, P.) 554.
Agrostemma Githago L. (Kruskal, N.) 545.
Akkumulator, Chemie (Cantor, M.) 406.
Akridin, Homologe (Volpi, A.) 938.
Akrylsäureäthyläther (Michael, A. u. Schulthess, O.) 114.
Alaunstein (Cross, W.) 142; (Macivor, R. W. E.) 877.

Albumin, optische Best. im Harn (Ellinger, H. O. G.) 723.
Albuminoide d. Hafers (Osborne, Th. B.) 177.
Aldehyd, Best. (Allen, A. H. u. Chattaway, W.) 89.
— ammoniak, physiologische Wrkg. (Gibbs, W. u. Reichert, E. T.) 391.
— blau (v. Miller, W. u. Plöchl, J.) 163.
— grün (v. Miller, W. u. Plöchl, J.) 162.
Aldehyde, Verbb. mit phosphoriger Säure (Ville, J.) 343. — Verb. gg. Natrium (Beckmann, E. u. Paul, Th.) 931.
Aldehydobenzoësäure (Reinglass, P.) 424.
Aldoxime, Additionsprodd. d. Stickstoffäther (Goldschmidt, H. u. Kjellin, C.) 861.
Alizarin, Nitroverbb. (Brasch, R.) 170.
— blau, Oxyderivv. (Schmidt, R. E. u. Gattermann, L.) 351.
— blaugrün (Schmidt, R. E. u. Gattermann, L.) 351.
— disulfosäure, Darst. (Farbenfabriken, vorm. F. Bayer & Co.) 448*.
— grün (Schmidt, R. E. u. Gattermann, L.) 351. — Oxydation (Gräbe, C. u. Philips, A.) 432.
— indigblau (Schmidt, R. E. u. Gattermann, L.) 352. — Oxydation (Gräbe, C. u. Philips, A.) 432.
— monosulfosäure, Darst. (Farbenfabriken, vorm. F. Bayer & Co.) 447*.
Alkali, Best. kleiner Mengen (Mylius, F. u. Förster, F.) 278.
Alkalimetrie, neuer Indikator (Bolton, W.) 587.
Alkalisalze, Löslichkeit (Engel) 3.
Alkaloid aus Chrysanthemum cinerariaefolium (Zuco, F. M.) 944. — neues, aus Conium maculatum (Ladenburg, A. u. Adam, G.) 177.
Alkaloide d. Arekanuſs (Jahns, E.) 818. — Best. in d. Chinarinden (Wegmüller) 892. — aus Delphinium Staphis (Kora-Stojanow, C.) 472. — Nachw. mit Ammoniumselenit (Ferreira da Silva, A. J.) 228. — aus Sabadillasamen (Merck, E.) 67. — tierische, Beziehung zu d. Infektionsfiebern (Luff, A. P.) 35.
Alkohol, Best. (Grünhut, L.) 231; d. Verunreinigungen (Scala, A.) 94. — Einfl. auf d. Funktionen d. gesunden menschlichen Magens (Blumenau, E.) 763. — Entdeckung (Berthelot) 456. — Nährwert u. Ausscheidung (Strassmann, F.) 382. — als Sparmittel für Eiweiſs (v. Noorden, C.) 43. — Verb. mit Natriumdisulfid (Demont, L.) 14.
Alkohole, Benzoylierung (Panormoff, A.) 853. — höhere, Best. in Spirituosen (Bell, J.) 734. — primäre, direkte Synthese (Henry, P.) 690. — Reinigung durch Elektrizität (Mengarini, F.) 897. — tertiäre, Oxydation (Wagner, G.) 843. — Zus. (Mohler, E.) 319.
Alkoholgärung, Beschleunigung durch Antiseptika (Biernacki, E.) 31.
Alkoholische Fll., Prüfung (Allen, A. H. u. Chattaway, W.) 88.
— Getränke, Behandlung mit Elektrizität etc. 272.
Alkylierungen sekundärer u. primärer Basen (Passon, M.) 117.
Alkylisophtalsäuren, symmetrische (Döbner, O.) 161.
Allen, Darst. (Vaubel, W.) 115.
— kohlenwasserstoffe (Vaubel, W.) 115.
Alloisomerie (Michael, A. u. Schulthess, O.) 114.
Alloschleimsäure (Fischer, E.) 295.
Alloxazin (Kühling, O.) 428.
Allozimmtsäure, Kondensation mit Phenolen (Liebermann, C. u. Hartmann, A.) 810.
Allyl-alkohol, Bildg. aus Dichlorhydrin (Tornöe, H.) 794. — Wrkg. (Miessner) 715.
— aminsulfocyanplatinat (Guareschi, J.) 621.
— benzylthiocarbamid (Dixon, A. E.) 23.
— cyanid, Konst. (Lippmann, F.) 850.
— furfurylthioharnstoff (Deutzmann, A.) 295.
— phenylhydrazonphtalaldehydsäure (Allendorff, O.) 425.
— phtalimid (Seitz, O.) 797.
— propenyl (Faworsky, A.) 616.
Aloe (Meyer, H.) 671.
Aloïn (Meyer, H.) 671.
Altenberg-Zinnwald, Sektion (Dalmer, K.) 79.
Aluminium, Anw. (Allgemeine Elektrizitätsgesellschaft in Berlin) 237. — Darst. (The Great Western Aluminium Smelting and Refining Comp. Incorporated) 688*; (Van Oldruitenborgh, A. W. S.) 688*; u. industrieller Wert (Dagger, J. H. J.) 238. — elektrolytische Gewinnung (Weber, R.) 901. — Fabrikation (Wolfbauer, E.) 238. — Geschichte d. Fabrikation (Klaudy, J.) 316. — kontinuierliche Darst. (Bery, M. J.) 447*. — Verwendbarkeit für einige Gebrauchsgegenstände (Lübbert, A. u. Roscher) 780. — Wertbest. (Regelsberger, F.) 282. 599. — Zustand im Guſseisen (Osmond, F.) 912.
— chlorid, Schmelzpunkt u. Krystallform (Seubert, K. u. Pollard, W.) 791.
— phosphat (Stoklasa, J.) 767.
Amaryllin (Fragner, K.) 68.
Amalgam (Buchrucker, L.) 139.
Ameisensaure Salze (Voss, G.) 917.
Amenyl-amidoxim (Freund, M. u. Lenze, F.) 526.
— imidoäthyläther (Freund, M. u. Lenze, F.) 526.
— monophenylamidin (Freund, M. u. Lenze, F.) 526.
Amethylcamphophenolsulfon, antiseptische

Eigenschaften (Cazeneuve, P. u. Rodet) 62.
Amidine (Lossen, W.) 749.
Amido - äthylidenglutarsäureäther (Emery, W. O.) 112.
— acetal, giftige Wrkg. (Mallèvre, A.) 391.
— acetophenon - hydrazon (Auwers, K. u. v. Meyenburg, F.) 430.
— — oxim (Auwers, K. u. v. Meyenburg, F.) 430.
— äthylendicarbonsäureäthyläther (Ruhemann, S. u. Morrell, R. S.) 846.
— benzamid, Thioderivv. (Stewart, A.) 859.
— benzoësäure, Einw. v. NH_3 (Kwisda, A.) 850.
— — ester, substituierte, Einw. v. Ammoniak (Zacharias, E.) 56.
— benzophenonoxim (Auwers, K. u. von Meyenburg, F.) 430.
— chinaldin, vierfach hydriertes (Bamberger, E. u. Wulz, P.) 541.
— chinoline (Ephraim, J.) 813.
— dimethylkyanidin (Tscherwen-Iwanoff, N.) 530.
— hexylamylchinolin (v. Miller, W.) 201.
— isoxazol (Hanriot) 18. 661.
— methyltoluidin (Bamberger, E. u. Wulz, P.) 536.
— oxythymochinon (Kowalski) 377.
— phenetol, Oxydationsprodd. (Kinzel, W.) 578.
— phenoläthyläther, Oxydationsprodd. (Kinzel, W.) 578.
— phenyl-benzoësäure (Pictet, A. u. Ankersmit, H. J.) 940.
— — ditetrahydrochinaldylmethan (v. Miller, W. u. Plöchl, J.) 175.
— — merkaptomethylmerkaptan (Jacobson, P. u. Frankenbacher, A.) 55.
— — piperidin (Lellmann, E. u. Just, R.) 378.
— propionsäure (Hoogewerff, S. u. van Dorp, W. A.) 164.
— säuren, Einw. v. Jodwasserstoff (Kwisda, A.) 850.
— stearinsäure (Hell, C. u. Sadomsky, J.) 421.
— tetrahydronaphtochinolin (Bamberger, E. u. Stettenheimer, L.) 433.
— truxillsäure (Homans, J., Steltzner, R. u. Sukow, A.) 811.
— valeriansäure (Gabriel, S. u. Aschan, W.) 32.
Amine, aromatische, Einführung v. Säureradikalen (Köhler, H.) 447*. — Einw. v. Pikrylchlorid (Turpin, G. S.) 747. — halogenhaltige, d. Fettreihe (Seitz, O.) 797. — sekundäre (Hinsberg, O.) 751.
Ammoniak, Absorption durch Ackererde (Wilbrand, F.) 675. — Diffusion durch W. u. Alkohol (Müller, J.) 405. — flüssiges, Verdampfungswärme (v. Strombeck, H.) 153. — Gewinnung aus Hohofengasen (Mackay, F. N.) 446*.
— basen, Chloroplatinate (Le Bel) 17.
— oxygenflamme, Emissionsspektrum (Eder, J. M.) 243.
— sodaprozeſs (Schreib, H.) 312.
— stickstoff im Dünger (Pagnoul, A.) 768.
Ammonium - ceriumsulfat (Wyrouboff, G.) 145.
— molybdat von Wasserstoffsuperoxyd (Crismer, L.) 337.
— pyrooxyhexasulfovanadat (Krüss, G. u. Ohnmais, K.) 53.
— selenit als Reagens auf Alkaloide (Fereira da Silva, A. J.) 228.
— sulfovanadat (Krüss, G. u. Ohnmais, K.) 52.
— verbindungen (Decker, H.) 351.
Ammon-phosphat (Meyer, Th.) 673.
— salze, direkte Aufnahme durch Pflanzen (Griffiths, A. B.) 820.
Amphibolit v. Habendorf (Dathe, E.) 364.
Amyl-alkohol, Darst. d. letzten unbekannten (Freund, M. u. Lenze, F.) 526.
— amin - Kohlenoxydplatinchlorid (Mylius, F. u. Förster, F.) 455.
— furfurylharnstoff (Deutzmann, A.) 295.
Amylen, Einw. v. NOCl (Sudborough, J. J.) 794.
— hydrat (Freund, M. u. Lenze, F.) 526.
Analyse, gasvolumetrische (Baumann, A.) 216. — mikrochem. (Behrens, H.) 277. 498. — quantitative, neue Methoden (Baumann, A.) 226.
Analytische Praxis (Soltsien, P.) 889.
Andalusit (Michel-Lévy u. Termier) 829.
Angelikalakton (Wolff, L.) 652.
Anhydrit (Buchrucker, L.) 140.
Anil-brenztraubensäure, Kondensation (Böttinger, C.) 805.
— guanidin (Pellizzari, G.) 21. 157.
Anilido-akridine (Besthorn, E. u. Curtman, W.) 536.
— akridylbenzoësäure (Besthorn, E. u. Curtman, W.) 537.
— dichloroxychinolin (Zincke, Th u. Müller, H.) 814.
— methylakridin (Besthorn, E. u. Curtman, W.) 537.
— phenylakridin (Besthorn, E. u. Curtman, W.) 537.
— propylphtalimid (Seitz, O.) 797.
— stearinsäure (Hell, C. u. Sadomsky, J.) 421.
Anilin-kohlenoxydplatinchlorid (Mylius, F. u. Förster, F.) 455.
— schwarz, Färben (Mommer, F. u. Cie.) 335*. — Färben u. Drucken (Thies, H.) 736*.
— sulfocyanplatinat (Guareschi, J.) 621.
Aniluvitoninsäure (v. Miller, W.) 306. — Oxydation (Böttinger, C.) 15.

Anis-aldehyd, Thioderivv. (Baumann, E. u. Fromm, E.) 26.
— ketonsäure, Oxim (Garelli, F.) 859.
Anstrichöle, neutrale trocknende (Sommer, A.) 608*.
Anthracen, Einw. v. Salpeters. (Perkin A. G.) 539.
— äthylnitrat (Perkin, A. G.) 540.
— methylnitrat (Perkin, A. G.) 540.
Anthrachinon, Siedepunkt (Schweitzer, R.) 655.
Anthranilsäure (Hoogewerff, S. u. van Dorp, W. A.) 164. — Darst. (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 335*.
Antimon (Macivor, R. W. E.) 877. — Abscheidung (Vortmann, G.) 775. — Best. Gooch, F. A. u. Gruener, H. W.) 726. — Fällung aus Lsgg. v. Brechweinstein (Long, J. H. u. Sauer, H. E.) 221. — Gewinnung in Portugal (Vogel, J. H.) 190. — Scheidung u. Best. (Thiele, J.) 500.
— glanz (Buchrucker, L.) 139.
— pentasulfid (Wilm, Th.) 790.
— säure, Salze (Ebel, F.) 414.
Antinervin (Ritsert, E.) 273.
Antipyrin, Verbb. mit d. Naphtolen (Patein, G.) 275; mit d. Phenolen (Barbey, G.) 133.
— chininvalerianat (Sochalzewski, E.) 485.
Antiseptica, Einw. auf Bakterien (Rottenstein, J. B. u. Bourcart, E.) 353.
Apion, Reduktion (Ciamician, G. u. Silber, P.) 534.
— ketonsäure, Oxim (Garelli, F.) 859.
Apionylglyoxylsäure, Oxim (Garelli, F.) 860.
Apoatropin (Schmidt, E.) 704.
Apochinin (Lippmann, E. u. Fleissner, F.) 819.
Apocodeïnsulfocyanplatinat (Guareschi, J.) 621.
Apomorphinsulfocyanplatinat (Guareschi, J.) 621.
Apparat zur Ausführung v. Analysen d. Industriegase (Thörner, W.) 189. — zum Erhitzen v. Substanzen in Glasröhren unter Druck (Pemberton jun., H.) 97.
Apparate, chemische, aus syrischen u. lateinischen Manuskripten (Berthelot) 513.
Appretur (Zeller, J.) 640*.
Aquopentaminverbindungen (Palmaer, W.) 372.
Arabinose, Reaktionen (Tollens) 729.
Aräopyknometer (Fritsch-Kreidl) 907.
Aräosaccharimeter (Schütz, J.) 770.
Aragonit (Buchrucker, L.) 139.
— krystalle v. Berge Medczianaya (Jeremejew, P.) 828.
Arbeitsleistungen d. Tierkörpers (Seegen, J.; Pflüger, E.) 718.
Argentin (Mullerus, J.) 574.
Arginin, Spaltung (Schulze, E. u. Likiernik, A.) 757.
Aristol (Beringer, G. M.) 113.
Aristolochia reticulata, flüchtiges Öl (Peacock, J. C.) 379.
Armeekonserven (Mansfeld, M.) 73.
Aromatische Substanzen, Oxydationen im tierischen Organismus (Klingenberg, K.) 39.
Arsen, Abscheidung (Vortmann, G.) 775. — direkte Best. in Mineralien, Metallen etc) (Clark, J.) 221. — Genauigkeit verschiedener Reaktionen (Curtman, Ch. O.) 725. — Nachw. (Thiele, J.) 724; im Eisen (Sautermeister, O.) 416. — Probe d. Arzneibuches für d. deutsche Reich (Beckurts, H.) 725.
— kies (Buchrucker, L.) 139.
— vanadinsäuren (Schmitz-Dumont. W.) 340.
— wasserstoff, Einw. auf Silbernitrat (Marchlewski, L.) 414. — Zerlegung geringer Mengen durch d. Induktionsfunkenstrom (Wolff, C. H.) 776.
Arsenige Säure, Lsgg. (Clayton, E. G.) 369.
Asparaginsäure, Einw. v. NH_3 (Kwisda, A.) 850.
Asphalt, Erhöhung d. Lichtempfindlichkeit (Valenta, E.) 685. — künstl. (Valenta, E.) 687. — v. Utah u. Colorado (Stone, G. H.) 568.
Association in Lsgg. (Pickering, S. U.) 690.
Astrophyllit (Eakins, L. G.) 561.
Atacamit (Rousseau, G. u. Tite, G.) 419.
Atomgewicht, Beziehung zur Dichte im flüssigen Zustande (Moulin, A.) 411.
Auerlith (Hidden, W. E. u. Mackintosh, J. B.) 78.
Auramin, Darst. (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 904*.
Auripigment (Buchrucker, L.) 139.
Azigruppe (Curtius, Th.) 341.
Azimidotoluylsäure (Claus, A. u. Beysen, C.) 929.
Azine d. Harnsäuregruppe (Kühling, O.) 428.
Azinfarbstoffe, grüne (Leonhardt, A. & Co.) 511*.
Azobenzol-oxybenzoësäure (Limpricht, H.) 60.
— resorcylsäure (Limpricht, H.) 60.
— salicylsäure (Limpricht, H.) 60.
— sulfonsäurephenol (Limpricht, H.) 60.
Azofarben, neue unlösliche, auf Baumwolle (Kertész, A.) 329.
— unlösliche, auf Indigogrund (Ulrich, E.) 327.
Azofarbstoffe aus Amidocarbonss. (Farbenfabriken vorm. F. Beyer u. Co.) 919*. — Bildg. auf d. Faser (Feer, A.) 328. — blaue (Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co.) 366*. — blaue bis grünblaue, aus Tetrazodiphenyl (Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co.) 872*. — blaue, aus Tetrazodiphenoläthern (Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co.) 511*.

— Darst. aus Amidobenzenylphenylamidomercaptan (Remy, Erhart u. Co.) 832*; aus Diazoverbb. u. Amidonaphtolsulfos. (Cassella, L. u. Co.) 512*; aus Thio-p-toluidinsulfoss. (Dahl u. Co.) 447*. — gemischte (Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co.; The Clayton Aniline Company Limited) 512*. — grüne bis blaue (Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co.) 575*. — aus Naphtolsulfamidsulfos. (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 576*. 856*. — neue (Brooke, Simpson u. Spiller, Limited u. Green, A. G.) 784*. — aus einer neuen Naphtoltrisulfos. (Koch, H.) 888*. — aus Thiometaxylidin (Dahl u. Co.) 366*. — violette u. blaue, aus d. dioxynaphtalindisulfos. S (Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co.) 511*.
Azogruppe (Curtius, Th.) 341.
Azokörper, Oxydation (Lauth, Ch.) 348.
Azokresolmethyläther (Brasch, R. u. Freyss, G.) 470.
Azole (Näf, E.) 699.
Azoniumbasen (Witt, O. N.) 59.
Azooxyphenetol (Kinzel, W.) 578.
Azoniumbasen (Kehrmann, F. u. Messinger, J.) 165.
Azorot, Ätzen auf Küpenblau (Elbers, W.) 287*.
Azoverbindungen (Limpricht, H.) 59.
Azoxykresolmethyläther (Brasch, R. u. Freyss, G.) 470.
Azoxytoluchinolin (Nölting, E. u. Trautmann, E.) 942.

Bacillus amylozymicus (Perdrix, L.) 252. — cyaneo-fuscus (Beyerinck) 549. — Eberth-Gaffky'scher (Cassedebat) 436. — flurescens liquefaciens (Hoffa) 179. — neuer, in aufgegangenem Käse (de Freudenreich, E.) 550. — pathogener, d. Fufsbodenstaubes (Okada) 34. — Schafferi (de Freudenreich, E.) 550.
Bakterien, Beziehung zu metallischem Eisen (Fromme, A.) 180. — d. Butter (Lafar, F.) 760. — Einw. d. Chloroforms (Kirchner, M.) 709. — d. Fäulnis (Kuhn, F.) 761. — in d. Kopenhagener Leitungsw. (Nielsen, H.) 436. — lebende, osmotische Verss. (Wladimiroff, A.) 437. — leuchtende, photogene u. plastische Nahrung (Beyerinck, W.) 255. — Nährböden (Marpmann) 708. — neuer Nährboden (Kaufmann, P.) 582. — pathogene, in d. Lyoner Trinkwässern (Lortet u. Despeignes) 184. — Verteilung in d. Milch (Scheurlen) 581. — Siehe auch Pilze, Mikroorganismen etc. etc.
— feindliche Substanz d. Blutes (Ogata, M.) 184.
— suspensionen, Zentrifugieren (Scheurlen) 581.
Bakteriologische Unters. d. Bodens bei Freiburg i. B. (Fülles, P.) 182.
Balagesteinsgruppe in Caernarvonshire (Harker, A.) 878.
Bananen (Niederstadt) 488.
Bandai-San, Eruption (Sekiya, S. u. Kikuchi, Y., Wada, T.) 878.
Barium, Best. (Baumann, A.) 226.
— chlorid, Elektrolyse (Limb, C.) 246. — Zwillingsbildg. (Mügge, O.) 647.
— superoxyd, analytische Anw. (Donath, E.) 494.
Baryt d. Hüttenberger Erzberges (Brunlechner, A.) 358.
Basalte aus d. Gegend v. Kassel (Fromm, O.) 679.
Basen, Affinitätsgröfsen (Lellmann, E. u. Grofs, H.) 465.
— amidobenzylierte, Darst. (Farbenfabriken, vorm. Bayer & Co.) 448*.
Bastnäsit (Hidden, W. E.) 78.
Baumwolle, Bleichen mit Wasserstoffsuperoxyd (Prud'homme) 685. — Prodd. ders. (Papasogli, G.) 616.
Baumwollfarbstoff, blauer substantiver, aus o-Dianisidin u. α-Naphtolmonosulfos. (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 832*.
Baumwollsaat als Futter (Lupton, N. T.) 493.
Bauxit, Vork. in Frankreich 560.
Belamarin (Fragner, K.) 68.
Benzalcampher (Haller) 197. 349.
Benzaldehyd, Einw. d. Schwefels (Barbaglia, G. A. u. Marquardt, A.) 160. — Thioderivv. (Baumann, E. u. Fromm, E). 25.
Benzaldoxim, äthoxyliertes (Löw, M.) 855.
— methyläther (Goldschmidt, H. u. Kjellin, C.) 861.
Benzamid, physiologische Wrkg. (Gibbs, W. u. Reichert, E. T.) 127.
Benzanilid, physiologische Wrkg. (Gibbs, W. u. Reichert, E. T.) 127.
Benzenylamidin (Lossen, W.) 749.
— amidothionaphtol (Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation) 288*.
— amidoxim (Lossen, W.) 750.
— naphtylendiamin (Koll, A.) 467.
— naphtylendiamin (Meldola, R. u. Forster, M. O.) 702.
Benzhydrol (Beckmann, E. u. Paul, Th.) 932.
Benzhydrylamin (Goldschmidt, H. u. Stöcker, H.) 809.
Benzidinfarbstoffe (Brasch, R. u. Freyss, G.) 470.
Benzidylphtalaldehydsäure (Allendorff, O.) 425.
Benziloxime (Clauss, A.) 862.
Benzochinon, Konst. (Nef, J. U.) 425. — Verh. im Lichte (Klinger, H. u. Standke, O.) 23.
Benzoësäure, Hydrierung (Aschan, O.) 298. 858.

Benzohydrochinon (Klinger, H. u. Standtke, O.) 24.
— dibenzoat (Klinger, H. u. Standtke, O.) 24.
Benzol, Hydrogenisation (Kizner, N.) 854.
— Konst. (Brühl, J. W.) 17. — physikalische Eigenschaften (Ferche, J.) 925.
— dishydrazodihydroterephtalsäureäther (Baeyer, A., Jay, R. u. Jackson, L.) 802.
— azoxylidin (Menton, K.) 468.
— derivate, mehrfach substituierte (Claus, A. u. Immel, F.) 655; (Claus, A. u. Mann, Ch.) 656.
— diazoamidomethyltoluidin (Bamberger, E. u. Wulz, P.) 536.
— diazoamidotoluchinolin (Bamberger, E. u. Wulz, P.) 542.
— eugenol (Thoms, H.) 197.
— sulfamide (Hinsberg, O.) 751.
— sulfinsäureester, Verseifbarkeit (Baumann, E.) 429.
— sulfon-benzylamid (Hinsberg, O.) 751.
— — methyl-äthylamid (Hinsberg, O.) 751.
— — — benzylamid (Hinsberg, O.) 751.
— — — phenetidin (Hinsberg, O.) 751.
— — phenetidin (Hinsberg, O.) 751.
— — toluidid (Hinsberg, O.) 751.
— triderivate, symmetrische (Bader, R.) 161.
Benzophenon (Beckmann, E. u. Paul, Th.) 932. — Einw. v. Hydrazinhydrat (Curtius, Th. u. Rauterberg, F.) 626.
— natrium (Beckmann, E. u. Paul, Th.) 932.
Benzophenone, halogenierte, Oxime (Hoffmann, E.) 662.
Benzophenoneïd (Galezowski) 33.
Benzosol, Prüfung (Bongartz, J.) 228. — Unterscheidung v. Salol (Bongartz, J.) 229.
Benzpinakon (Beckmann, E. u. Paul, Th.) 932.
Benzoyl-amidobenzoësäureester (Zacharias, E.) 57.
— amisol (Schäfer, A.) 662.
— benzol-azonaphtol (Goldschmidt, H. u. Brubacher, R.) 428.
— — hydrazo-kresol (Goldschmidt, H. u. Brubacher, R.) 427.
— — — naphtol (Goldschmidt, H. u. Brubacher, R.) 428.
— benzyltoluidin (Rabaut, Ch.) 623.
— bromanilid (Kottenhahn, W.) 663.
— chlorphenol (Daccomo, G.) 657.
— dibromcarvakrolat (Mazzara, G. u. Plancher, G.) 160.
— formoxim (Söderbaum, H. G.) 54.
— — — acetathydrat (Söderbaum, H. G.) 54.
— isobenzalazon (Curtius, Th. u. Thun, K.) 625.
— phenyl-azomethylen (Curtius, Th. u. Thun, K.) 624.
— pyridylmilchsäure (Einhorn, A.) 756.
— tropeïn (Liebermann, C.) 434.
Benzoylenharnstoff (Hoogewerff, S. u. van Dorp, W. A.) 164.
Benzyl-äthyl-phenylthiocarbamid (Dixon, A. E.) 23.
— —toluidin (Rabaut, Ch.) 56. 623.
— amin, Reaktionsprodd. (Goldschmiedt G. u. Jahoda, R.) 301.
— — carbonsäure (Reinglass, P.) 423.
— — thiocyanat (Dixon, A. E.) 23.
— campher (Haller, A.) 350.
— chlorid, Einw. auf Toluidin (Rabaut, Ch.) 623.
— dibenzolsulfondiphenetidin (Hinsberg, O.) 751.
— dicarboxyglutakonsäureäther (Ruhemann, S. u. Morrell, R. S.) 847.
— hydroxanthranol (Linebarger, C. E.) 471.
— hydroxylamin (Behrend, R. u. König, E.) 460. — Salze (Behrend, R. u. König, E.) 119.
— isonitrobenzaldoxim (Behrend, R. u König, E.) 461. 807.
— malonamid (Ruhemann, S. u. Morell, R. S.) 847.
— methyl-amin (Böddinghaus, W.) 467.
— — phenylthiocarbamid (Dixon, A. E.) 23.
— — phenylendiamin (Böddighaus, W.) 467.
— — toluidin (Rabaut, Ch.) 623.
— morpholinchlorhydrat (Goldschmiedt, G. u. Jahoda, R.) 301.
— naphtyl-amin (Koll, A.) 467.
— — thiocarbamid (Dixon, A. E.) 23; (Sommerfeld, P.) 426.
— nitrobenzaldoxim (Behrend, R. u. König E.) 461.
— — benzylhydroxylamin (Behrend, R. u König, E.) 119.
— phenylbenzylthiocarbamid (Dixon, A. E.) 23.
— piperidin (Aschan, W.) 431.
— piperidylthiocarbamid (Dixon, A. E.) 23.
— propylenthiocarbamid (Dixon, A. E.) 23.
— thioharnstoff (Salkowski, H.) 752.
— toluidin (Rabaut, Ch.) 56.
— tolylthiocarbamid (Dixon, A. E.) 23.
— xylidin (Jablin-Gonnet) 303.
— xylylthiocarbamid (Dixon, A. E.) 23.
Benzylidenfenchylamin (Wallach, O.) 167.
Berberisalkaloide (Schmidt, E.) 703.
Bergamottöl, krystallisierte Prodd. (Crismer, L.) 379.
Bergapten (Pomeranz, C.) 868.
Bernardinit (Brown, J. S.) 562.
Bensteinsäure, Monoxime (Piutti, A.) 421.
Bernsteinsäuren, Bromierung (Auwers, K. u. Imhäuser, A.) 343.
Bernsteinsaures Eisen, Lsg. (Haussmann, F. W.) 129.
Bessemerstahl, Schwefelgehalt (Cabot, J. W.) 779.
Bestimmung, volumetrische, d. Mangans (Blum, L.) 225.
Betaïne d. Pyridinbasen (Krüger, M.) 432.

Bienenwachs, Analyse (Mangold, C.) 284. — Verfälschungen u. Prüfung (Buisine, A. u. P.) 442.
Bier, Best. d. Säuren (Prior, E.) 608. — Gehalt an Cholin (Kjeldahl, J.) 781. — Nahrungswert (v. d. Planitz, H.) 270. — Rolle d. Kohlens. (Wahl, R. u. Henius M.) 323. — Vork. v. Isomaltose (Lintner, C. J.) 608.
— treber, frische (Behrend) 208.
Bilschwasser, Beschaffenheit (Forster, J. u. Ringelin, H. G.) 583.
Bimssteine, angeschwemmte, d. nordeuropäischen Küsten (Bäckström, H.) 214.
Biotitgneifs v. Habendorf (Dathe, E) 364.
Bis-diäthylazimethylen (Curtius, Th. u. Thun, K.) 624.
— dimethylazimethylen (Curtius, Th. u. Thun, K.) 624.
— diphenylazimethylen (Curtius, Th. u. Rauterberg, F.) 626.
— methyl-äthylazimethylen (Curtius, Th. u Thun, K.) 624.
— — hexylazimethylen (Curtius, Th. u Thun, K.) 624.
— — phenylazimethylen (Curtius, Th. u. Thun, K.) 624.
— — propylazimethylen (Curtius, Th. u. Thun, K.) 624.
— nitrosylnitrobenzol (Behrend, R. u. König, E.) 460.
Bitterwasser, Ofener (v. Kalecsinszky, A.) 79.
Bittermandelwasser (Bosetti) 132.
Blätter, etiolierte, Ergrünen u. Wachstum (Palladin, W.) 665.
Blauholzpräparat (Gutknecht, H.) 441.
Blausäure, Nachw. (Kobert, R.) 591.
Blei, Abscheidung aus sauren Lsgg. (Vortmann, G.) 774. — Best. (Baumann, A.) 226. — Einw. v. Wasser (Garret, J. H.) 720.)
— chromat (Lachaud, M. u. Lepierre, C. 648.
— glanz (Buchrucker, L.) 189. — (Macadam, J.) 875.
— magnesiumjodid (Otto, R. u. Drewes D.) 50.
— niere nach Bournonit (Tscherne, M.) 871.
— weifs, Darst. (Bischof, G.) 576*.
Bleichen mit Wasserstoffsuperoxyd (Prud'homme) 685.
Bleichverfahren, elektrochemisches, für Wachs (Hermite, E.) 574.
Bleichversuche an tierischen Fetten (Jolles, A. und Wallenstein, F.) 686.
Blütenstaub v. Pinus sylvestris (Kresling, K.) 710.
Blut, Alkaleszenz (Freudberg, A.) 762. — Alkalimetrie (Winternitz, H.) 634. — bakterienfeindliche Substanz (Ogata, M.) 184. — Enteiweifsen für d. Zuckerbest. (Abeles, M.) 633. — flüssiger Zustand im Organismus (Schmidt, A.) 257. — Gerinnung (Wooldridge, L. C.) 762. — glykolytisches Ferment (Lépine, R. u. Barral) 123. — Nachw. von Fermenten und Giften (Kobert, R.) 890.
— fleckenkrankheit (Kolb, M.) 69.
— gerinnung (Béchamp, A.) 37. — Theorie (Fick, A.) 37.
— zucker, Übergang in verschiedene Körpersäfte (Weyert, F.) 762.
Boden, Best. d. Humus (Paturel, G.) 767. — Beurteilung nach den Wurzeln der Gerstenpflanze (v. Dickow, A.) 767. — Permeabilität für W. (Wollny, E.) 203. — Verh. der atmosphärischen Niederschläge (Wollny, E.) 203
Borax, Darst. (The Borax Company Limited) 95*.
Bor-bromid, Verb. mit Phosphorwasserstoff (Besson, A.) 415.
— phosphid (Besson, A.) 415.
— säure, Best. (Hehner, O.) 503; kleiner Mengen (Parmentier, F.) 502. Einfl. auf d. peptische Verdauung (Hehner, O.) 397.
— salze, Elektrolyse im geschmolzenen Zustande (Minet, A.) 149.
— selenid (Sabatier, P.) 612.
— sulfide (Sabatier, P.) 612.
Bouillon, Bereitung (Schultz, N. K.) 585.
Bournonitdruse (Kosmann, B.) 360.
Branntweinbrennerei, Anw. d. Flufss. u. d. schwefligsauren Kalkes (Wittelshöfer; Lietzow) 605.
Branntweine, Analyse (Mohler, E.) 92. — Zus. (Mohler, E.) 319.
Brechungsvermögen organ. Verbb. bei verschiedenen Temperaturen (Perkin, W. H.) 407. — d. Pyrons (Brühl, J. W.) 407.
Breithauptit v. Sarrabus (Mattirolo, E.) 676.
Brennmaterialien, flüssige u. gasförmige (v. Jüptner, H.) 331.
Brenzkatechin (Schmitt, R. u. Hähle, H.) 346. — Einw. v. Phenylhydrazin (Seyewetz, A.) 538.
— carbonsäuren (Schmitt, R. u. Hähle, H.) 346.
Brenztraubensäureglycidäther (Böttinger, C.) 15.
Brenzweinsäure, Bromierung (Auwers, K. u. Imhäuser, A.) 343. — Zers. beim Erhitzen (Claus, A.) 796.
Brochantit (Rousseau, G. u. Tite, G.) 419.
Brom, Best. neben Chlor (Nihoul, E.) 499.
— carbostyrile (Welter, A.) 65.
— benzoësäuren, Bromierung (Claus, A. u. Reh, A.) 927.
— benzophenon (Schäfer, A.) 662; (Kottenhahn, W.) 663.
— benzoylanilid (Kottenhahn, W.) 663.
— isatinblau (Schotten, C.) 863.
— lävulinsäure (Wolff, L.) 652.

Brom-oxazolon (Hanriot) 18. 661.
— piperonal, Derivv. (Olker, A.) 857.
— säure, Verwendung, in d. quantitativen Analyse (Schwicker, A.) 219.
— touylsäure, Nitrierung u. Bromierung (Clalus, A. u. Herbabny, J.) 659.
— wasserstoffsäure, Darst. (Feit u. Kubierschky) 789.
Bromide, Best. (de Koninck, L. L. u. Niboul, E.) 85.
Bromoform, Darst. aus Aceton (Denigès, G.) 695.
Bromelin (Marcano, V.) 379.
Brookit (Zimányi, K.) 563.
Brot, Verdaulichkeit u. Nährwert (Zuntz, N. u. Magnus-Levy, A.) 391.
— bereitung, neues Verfahren (Barillé) 394.
— gärung (Boutroux, L.) 549.
Brunnenwasser, artesisches, Analyse (Haines, R.) 479.
Bürette, neue (Schmitz-Dumont, W.) 772.
— zum selbstthätigen Abmessen v. Fll. (Cron, H.) 402.
Büretten, Kalibrieren (Carnegie, D.) 513.
- neue (Raikow, P. N.) 513; (Elschner, C.) 516.
— schwimmer für undurchsichtige Fll. (Rey, H.) 401.
Buntkupfererz (Buchrucker, L.) 139; (Kosmann, B.) 360; (Macadam, J.) 875.
Butallyl (Merling, G.) 705.
— carbindimethylamin (Merling, G.) 705.
— methylcarbinamin (Merling, G.) 705. 706.
— methylcarbindimethylamin (Merling, G.) 705. 706.
— methylcarbintrimethylammoniumjodid (Merling, G) 706.
Butter, Analyse mittels Zentrifuge (Thörner, W.) 771. — Ausnutzung im Darm des Menschen (Hultgren u. Landergreen) 477. — bakteriologische Studien (Lafar, F.) 760. — Beschaffenheit nach Fütterung mit Baumwollsaat (Lupton, N. T.) 493. — Prüfung (Lobry de Bruyn, C. A. u. Leent, F. H.) 732. — Säuren (Koefoed, E.) 918. — Unters. (Pinette, J.) 230; neues Verfahren (König, J. u. Hart, F.) 235.
Butterfett (Allen, A. H.) 694. — Best. nach d. Destillationsmethode (Leffmann, H. u. Beam, W.) 509; Best. in d. Milch (Molinari, E.) 495. — optische Analyse (Ellinger, H. O. G.) 284. 594.
Buttersäure (Allen, A. H.) 694. — Verh. gg. alkalische Permanganatlsg. (Johnstone, W.; Hehner, O.) 918.
— ferment, Einw. auf Stärke (Villiers, A.) 549.
Butterseparator (Hittcher) 870.
Buttersorten, niederländische, Sättigungszahlen für d. flüchtigen Fettss. (Swaving, A. J.) 229.
Butyl-äthyläther (Henry, P.) 690.
— chloral, Oxime (Schiff, R. u. Tarugi, N.) 458.
Butyrin (Allen, A. H.) 694.
Butyrocymon (Claus, A.) 54.

Cäsium, Eigenschaften (Beketoff, N.) 451. — Reduktion (Beketoff, N.) 450. — Best. (Paul, H.) 595.
Caffeïn, mikrochemischer Nachw. in der Kaffeebohne (Molisch, H.) 229.
— salze (Snow, H. W.) 307.
Calcitkrystalle aus Vorarlberg (Blumrich, J.) 676.
Calcium-borat (The Borax Company Limited) 95*.
— disulfit, Anw. 440.
Campheu (Marsh, J. E. u. Gardner, J. A.) 538. — thermische Unterss. (Berthelot u. Matignon) 107.
— chlorhydrat, thermische Unterss. (Berthelot u. Matignon) 107.
— reihe, thermische Unterss. (Berthelot u. Matignon) 106. 520.
Campher (Wallach, O.) 166. — Cyanderivv. (Haller) 350. — Einw. d. Natriumalkoholate (Haller) 197. 348; v. unterchloriger Säure (Guerbet) 628. — hygroskopisches Verh. (Clautriau, G.) 864. — Verbb. mit d. Aldehyden (Haller, A.) 349. — Verb. mit Naphtalin (Girard, J.) 671.
Camphocarbonat d. Methyls (Minguin, J.) 303.
Camphocarbonsäureäther, Einw. v. Natriumbenzylat (Minguin, J.) 303.
Camphopyrsäure (Marsh, J. E. u. Gardner, J. A.) 538.
Camphoylsäure (Marsh, J. E. u. Gardner, J. A.) 538.
Canaigrewurzel (Klinger, A. u. Bujard, A.) 778.
Cannabinin (Smith, H. F.) 702.
Cantharidin (Anderlini, F.) 435. — Derivv. (Anderlini, F.) 178.
— säure (Anderlini, F. u. Ghira, A.) 436.
— verbindungen (Negri, G. B.) 69.
Cantharsäure, Darst. (Anderlini, F.) 435.
Caprylaldehyd, Konst. (Béhal, A.) 617.
Carbaminsäure, Vorkommen (Abel, J. J. u. Drechsel, E.) 713.
Carbanilamidothiophenol (Jacobson, P. u. Frankenbacher, A.) 55.
Carbanilidonitrobenzaldoxim (Goldschmidt, H. u. Kjellin, C.) 807.
Carbanilidophenyloxyharnstoff (v. d. Kall, H.) 462.
Carbazokridine (Bizzarri, D.) 755.
Carbazol (Mazzara, G.) 61.
Carbin (Merling, G.) 705.
Carbolpulver, Desinfektionswert (Swoboda, E.) 595.
Carbonylchloroplatinit (Pullinger, W.) 453

Carboxybenzylphtalaminsäure (Reinglass. P.) 423.
Carica Papaya (Arata, P. N.) 672.
Carvakrol, Bromderivv. (Mazzara, G. u. Plancher, G.) 160.
Castanit (Darapsky, L.) 830.
Celastrin (Mosso) 390.
Cellulose, Verdauung u. Nährwert (Zuntz, N.) 382.
Cement, Darst. (Taylor, W. R.) 367*.
Cerium, unterschwefligsaures (Wyrouboff, G.) 146.
— salze, Krystallformen (Wyrouboff, G.) 145.
Cerussit v. Sardinien (Artini, E.) 875.
Chelerythrin (Schmidt, E.) 703.
Chemische Fernwrkg. (Ostwald, W.) 741.
Cherosen-shale (Thede) 332.
Chinaalkaloide, Einw. von HJ (Skraup, Z. H.) 866. — Sublimation (Bourgeois, L.) 308.
Chinäthylin (Grimaux, E. u. Arnaud, A.) 308.
Chinaldin-säure (v. Miller, W.) 306.
— synthese (v. Miller, W.) 173.
Chinarinden, Best. d. Gesamtalkaloide (Wegmüller) 892.
Chinhydron (Klinger, H. u. Standke, O.) 24.
Chinin, Einw. v. Jodwasserstoff (Lippmann, E. u. Fleifsner, F.) 818. 820. — Homologe (Lippmann, E.) 945. — Verh. zu Jodmethyl (Hesse, O.) 945. — dichlorhydrat (Béringer) 309. — laktat, titrierte Lsg. zu hypodermatischen Injektionen (Vigier, P.) 309.
Chininum tannicum (de Vrij, J. E.) 672.
Chinolin-basen, Bildungsweise (Lellmann, E. u. Lippert, W.) 813.
— derivat, neues antipyretisch wirkendes (Vis, G. N.) 490.
— derivate, Oxydation (v. Miller, W.) 305.
— hydrazin (Dufton, S. F.) 866.
— kohlenoxydplatinchlorid (Mylius, F. u. Förster, F.) 455.
— reihe, Oxydationsverss. (v. Georgievics' G.) 543.
— semicarbazid (Dufton, S. F.) 866.
— sulfocyanplatinat (Guareschi, J.) 621.
Chinoline, hydrierte (Bamberger, E. u. Wulz, P.) 541.
Chinon, Konst. (Nef, J. U.) 424.
— dioxim (Böddinghaus, W.) 466.
Chlor, Darst. (Davis, G. E. u. A. R.) 368*.
— acetessigester (Haller, A. u. Held, A.) 114.
— ammonium, DD. (Neuberg, O.) 778; Vork. in d. Stafsfurter Kalirohsalzen (Neimke, Th.; Diehl, W.) 365.
— anilin, Sulfonierung (Claus, A. u. Bopp, H.) 698.
— — sulfosäure (Claus, A. u. Bopp, H.) 698.
— benzolsulfonchlorid (Claus, A. u. Bopp, H.) 698.
Chlor-benzoylchloranilid (Dittrich, M.) 663.
— hydrin, Phenoläther (Lindenau, Th.) 345.
— hydrine, Abspaltungsgeschwindigkeiten v. Chlorwasserstoff (Evans, W. P.) 3.
— isoxazolon (Hanriot) 661.
— malonsäureester, Einw. v. Phenylhydrazin (Burmeisfer, R. u. Michaelis, A.) 163.
— methylalkohol, Darst. (Mercklin & Lösekann) 664*.
— nitrobenzol, Sulfonierung (Claus, A. u. Bopp, H.) 698.
— phenylhydrazin (Willgerodt, C.) 163.
— thiophenol (Daccomo, G.) 533. 656.
— toluylsäure, Nitrierung (Claus, A. u. Davidsen, N.) 657; (Claus, A. u. Böcher, Ph.) 658.
— wasserstoff, Einw. auf Metalle (Ribalquine, M.) 449.
Chloral, Oxime (Schiff, R. u. Tarugi, N.) 458; (Meyer, V.) 617.
— hydrat, Einw. v. Borax (Dujardin, A.) 274.
— limid (Schiff, R.) 156.
— imidoverbindungen (Moscheles, R.) 155.
— Soda-Reaktion, toter Raum (Budde, E.) 104.
Chlorate, Best. (Gooch, F. A. u. Smith, C. G.) 723.
Chloride, Best. (de Koninck, L. L. u. Niboul, E.) 85.
Chlorierte Verbb., Verbrennungs- u. Bildungswärme (Berthelot u. Matignon) 11. 520.
Chlorit, neue Analysen (Tschermak, G.) 360.
Chloroformnarkose, Stoffwechselstörungen (Kast, A. u. Mester, B.) 478.
Cholera, Ätiologie (Knüppel) 582.
— bakterien, Verh. in der Butter (Laser, H.) 582.
Cholesterin (Kossel, A.) 38.
— wachs (Norddeutsche Wollkämmerei u. Kammgarnspinnerei) 95*.
Cholin (Schmidt, E.) 695. — als Bestandteil des Bieres (Kjeldahl, J.) 781.
Chondroïtin (Schmiedeberg, O.) 123.
— schwefelsäure (Schmiedeberg, O.) 123.
Chondronsäure (Schmiedeberg, O.) 124.
Chondrosin (Schmiedeberg, O.) 124.
Chromate, Darst. (Massignon, J. u. Watel, E.) 240*.
Chromeisenerz auf Neuseeland (Macivor, R. W. E.) 877.
Chromeisenstein (Kosmann, B.) 360. — Zers. (Smith, E. F.) 497.
Chromgelb, Analyse (Lachaud, M. u. Lepierre, C.) 648.
Chromisalzlösungen, Wrkg. d. Wärme (Recoura, A.) 248.
Chromönoskop (Heise, R.) 587.
Chromoxyd, Trennung v. Eisenoxyd u. Thonerde (Ossipoff u. Aksenoff) 727. — Trennung v. Eisenoxyd u. Thonerde (Marchal, C. u. Wiernik, J.) 776.
Chromsäure, Einw. v. H_2O_2 (Cammerer,

J. B.) 504. — explosive Verb. durch Einw. v. Barytw. u. H_2O_2 (Péchard, E.) 416.
Chrysanthemin (Zuco, F. M.) 944.
Chrysanthemum cinerariaefolium, Blüten, einige chem. Bestandteile (Thoms, H.) 670.
Chrysen, Siedepunkt (Schweitzer, R.) 655.
Chrysidine (Pictet, A. u. Erlich, S.) 940.
Chutâmaharz (Valenta, E.) 687.
Cinchonilin (Hesse, O.) 946.
Cinchonin, Einw. v. Jodwasserstoff (Lippmann, E. u. Fleifsner, F.) 820.
Cinnamalcampher (Haller, A.) 350.
Cinnamen, Einw. v. NOCl (Sudborough, J. J.) 794.
Cinnamyleugenol (Thoms, H.) 197.
Citramalsäure (Michael, A. u. Tissot, G.) 845.
Citren, Sättigung mit HCl-Gas (Berthelot u. Matignon) 108. — thermische Unterss. (Berthelot u. Matignon) 107.
Citronenöl (Oliveri, V.) 69. — krystallisierte Prodd. (Crismer, L.) 379.
Citronensäure als Bestandteil d. Milch (Scheibe, A.) 258; (Henkel, Th.) 259. — Best. im Wein (Klinger, A. u. Bujard, A.) 778. — Nachw. v. Weins. (Crismer, L.) 507. — Synthese (Haller, A. u. Held, A.) 114.
Cocabasen (Liebermann, C.) 472.
Cocablätter (Hesse, O.) 176. 546. — Nebenalkaloid (Liebermann, C.) 434. — neues Alkaloid (Giesel, F.) 488.
Cocaïn (Hesse, O.) 176. — Reaktion (Patein, P.) 590.
— sulfocyanplatinat (Guareschi, J.) 621.
Cölestin (Buchrucker, L.) 140.
Columbit (Blake, W. P.) 76.
Coniinsulfocyanplatinat (Guareschi, J.) 621.
Cordieritgestein (Pelikan, A.) 681.
Croton-aldoxim (Schindler, T.) 851.
— säure, Einw. v. NOCl (Sudborough, J. J.) 794.
— — äther (Michael, A. u. Schulthess, O.) 114.
— — nitril (Schindler, T.) 851.
Cumalin (v. Pechmann, H.) 691.
— säure (v. Pechmann, H.) 691.
Cuminalcampher (Haller) 197. 350.
Cuminylcampher (Haller, A.) 350.
Cumobenzylamin (Krömer, H.) 427.
Cumolazophenol (Goldschmidt, H. u. Brubacher, R.) 428.
Cupreïn, Verh. zu Jodmethyl (Hesse, O.) 945.
Curare, Unwirksamkeit vom Magen her (Zuntz, N.) 356.
Curarediabetes (Sauer, K.) 356.
Curarin, Darst. (Laborde u. Meillière) 672.
Cyan-acetessigester (Haller, A. u. Held, A.) 114.
— äthylcampher (Haller, A.) 350.
Cyan-benzalchlorid (Drory, A.) 808.
— benzaldehyde (Reinglass, P.) 423.
— benzoylcampher (Haller, A.) 350.
— benzylcampher (Haller, A.) 350.
— benzyl-chlorid (Reinglass, P.) 423 (Drory, A.) 808.
— — cyanid (Reinglass, P.) 423.
— — diselenid (Drory, A.) 809.
— — phenylhydrazon (Reinglass, P.) 423.
— — phtalimid (Reinglass, P.) 423.
— — selencyanid (Drory, A.) 808.
— — selenmercaptanmethyläther (Drory, A.) 809.
— campher, alkylierte (Haller, A.) 350.
— methämoglobin (Kobert, R.) 591.
— methylcampher (Haller, A.) 350.
— nitrosoessigsäure (Söderbaum, H. G.) 292.
— propylcampher (Haller, A.) 350.
— stearinsäure (Hell, C. u. Sadomsky, J.) 795.
— toluylcampher (Haller, A.) 351.
— tripyenylmethan (Drory, A.) 809.
— zimmtsäure (Drory, A.) 809.
Cyanide, Darst. (Playfair, D. T.) 399*.
Cylinder mit Überlaufgefäfs (Gawalowski, A.) 292.
Cymol (Claus, A.) 122. — Konst. (Fileti, M.) 534. — Oxydation (v. Miller, W. u. Rohde) 159.
Cymylmethylketon (Claus, A. u. Neukranz, W.) 464.
Cystin, Vork. in d. Pferdeleber (Drechsel, E.) 712.
Cystitis (Lundström, C.) 35.
Cytisin (van de Moer, J.) 177.
Cytoglobin (Schmidt, A.) 257.

Dampfdrucke homologer Verbb. (Schmidt, G. C.) 100.
Dampftrichter (Unna, P. G.) 738.
Darmparasiten (Frenzel, J.) 762.
Darrindustrie (Stutzer, A.) 270.
Datolith, Darst. (de Gramont, A.) 560.
Dauermilch (Pictet, R. u. Weyl, Th.) 871.
Deckgläschen, Reinigung (Knauer, F.) 589.
Dehydracetsäure (Tivoli, D.) 20. — Reaktionen (Collie, J. N.) 345.
Dermatol (Heinz, R. u. Liebrecht, A.) 274; (Fischer, B.) 487.
Desinfektion (Göldner, M.) 825. — der Wohnungen (Merke, K.) 70.
Desoxybenzoin (Beckmann, E. u. Paul, Th.) 932. — Abkömmlinge (Ephraim, J.) 811. — Darst. (Juillard, P. u. Tissot, G.) 166.
Destillation, trockene (Mills, E. J. u. Macmillan, T. O.) 332.
Dextrin, Best. in Bierwürze u. Bier (Elion, H.) 281; in Würze u. Bier (Bau, A.) 92. — Darst. (Bergé, A. H. J.) 296.
Dextrose, Best. in Bierwürze u. Bier (Elion, H.) 281; (Bau, A.) 92. — Einw

von Salzs. (Wiechmann, F. G.) 745. — Verbb. mit d. Oxyden v. Ni, Cr u. Fe (Chapmann, A. C.) 296.
Diabaseruptionen v. Menez Hom. (Barrois, Ch.) 880.
Diabasformation, Olonezer (Löwinson-Lessing, F.) 879.
Diacetonaminsulfocyanplatinat (Guareschi, J.) 621.
Diacetyl-benzylhydroxanthranol (Linébarger, C. E.) 471.
— diäthylphenylendiamin (Hinsberg, O.) 751.
— dioxim (Wolff, L.) 653.
Diäthyl-amidocapronsäure (Duvillier, E.) 462.
— euxanthon (Herzig, J.) 300.
— methylamin (Passon, M.) 118.
— phenylendiamin (Hinsberg, O.) 751.
— toluylendiamin (Hinsberg, O.) 751.
Diäthylen-diimin, Eigenschaften (Ladenburg, A.) 431.
— diphenylamin (Otto, P.) 342.
Diallyl (Faworsky, A.) 616.
Diamant, Eigenschaft (Kunz, G. F.) 562.
— felder v. Jagersfontein (Knop, A.) 873.
Diamanten, mikroskopische (Hussak, E.) 871.
Diamido-äthyldiselenid (Coblentz, V.) 344.
— carbazol, Darst. (Täuber, E.) 688*.
— dimethylcarbazol, Darst. (Täuber, E.) 688*.
— diphenyl-methanbasen, Darst. (Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.) 335*.
— — thioharnstoff, symmetrischer (Farbwerk Griesheim a. Main Wm. Noetzel & Co.) 664*.
— diphenylenoxyd (Galewsky, P.) 662.
— toluylsäure (Claus, A. u. Joachim, J.) 928.
Diamin-blauschwarz (Kertész, A.) 329.
— schwarz (Kertész, A.) 329.
Diamine, aromatische, fluoreszierende Derivv. (v. Miller, W.) 200. — Einw. aromatischer Carbodiimide (Keller, A.) 805.
Diammoniumsemisulfat (Curtius, Th.) 337.
Diamyloxamid (Freund, M. u. Lange, F.) 527.
Dianthryl, Siedepunkt (Schweitzer, R.) 655.
Diaspor (Cross, W.) 142. — Krystalle (Melville, W. H.) 142.
Diastaseferment (Meyer, A.) 707.
Diatomit (Macadam, J.) 875.
Diazo-farbstoffe aus p-Diamidophenylenketoxim (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 575*.
— verbindungen, Umwandlung (Angeli, A.) 934.
— thiazolhydrat (Näf, E.) 699.
Dibenzenylpiperidin (Rügheimer, L.) 304.
Dibenzylazin (Curtius, Th. u. Thun, K.) 625.
Dibenzylketon, Dampfdruck (Young, S.) 348. — Darst. (Young, S.) 348.
Dibenzol-sulfon-diäthylphenylendiamin (Hinsberg, O.) 751.
— — diäthyltoluylendiamin (Hinsberg, O.) 751.
— — diphenetidin (Hinsberg, O.) 751.
— — phenylendiamin (Hinsberg, O.) 751.
— — toluylendiamin (Hinsberg, O.) 751.
Dibenzyl-thiocarbamid (Dixon, A. E.) 23.
— thioharnstoff (Spica, P. u. Carrara, G.) 158; (Salkowski, H.) 752.
Dibrom-benzophenon, symmetrisches (Hoffmann, E.) 663.
— bernsteinsäureester, Einw. d. Äthylendiamins (Forsell, G.) 155. — Umsetzung mit Zink (Claus, A.) 374; (Michael, A.) 844.
Dibromchinoline (Welter, A.) 65.
Dibromhydrin, Einw. v. P_2O_5 (Lespieau) 295.
Dicarbonylchloroplatinit (Pullinger, W.) 453.
Dicarboxyglutakonsäureäthyläther (Ruhemann, S. u. Morrell, R. S.) 846.
Dicarboxylvalerolakton (Michael, A. u. Tissot, G.) 845.
Dichinylketon (Nölting, E. u. Schwartz, Ch.) 174.
Dichlor-benzophenon (Dittrich, M.) 663.
— — oxim (Dittrich, M.) 663.
— hydrine (Tornöe, H.) 794.
— maleïnanil-chlorid (Anschütz, R.) 112.
— — diäthyläther (Anschütz, R.) 113.
— — dimethyläther (Anschütz, R.) 113.
— toluol (Erdmann, H.) 752.
Dichromate, Darst. (Massignon, J. u. Watel, E.) 240*. — Krystallform (Wyrouboff, G.) 145.
Didibromtoluylsäure (Claus, A. u. Seibert, R.) 660.
Didym (Krüss, G.) 647; aus verschiedenen Quellen (Thompson, C. M.) 792.
Diffusionsversuche (Herzfeld, A.) 239.
Difurfuryl-harnstoff (Deutzmann, A.) 295.
— thioharnstoff (Deutzmann, A.) 295.
Dihexyldiamylphenanthrolin (v. Miller, W.) 200.
Dihydro-benzoësäure (Aschan, O.) 858.
— phenanthridin (Pictet, A. u. Ankersmit, H. J.) 940.
— santinsäure (Gucci, P. u. Grassi-Cristaldi, G.) 547.
Dihydroxy-dibromadipinsäure (Ruhemann, S. u. Dufton, S. F.) 845.
— dinicotinsäure, Diamid (Ruhemann, S. u. Morell, R. S.) 846.
— amylselenoharnstoff (Spica, P. u. Carrara, G.) 158.
— butenyl (Faworsky, A.) 616.
— crotyl (Faworsky, A.) 616.
Dijod-benzophenon (Hoffmann, E.) 663.
— zimmtsäure (Liebermann, C. u. Sachse, H.) 810.

Dimethoxyldimethylbenzidin (Brasch, R. u. Freyss, G.) 471.
Dimethyl-acetylcaproylsäure (Kipping, F. S. u. Mackenzie, J. E.) 294.
— äpfelsäure (Michael A. u. Tissot, G.) 845.
— alloxazin (Kühling, O.) 428.
— aminchloroplatinat (Lebel, A.) 618.
— anisidin, Nitroderivv. (Grimaux, E. u. Lefévre, E) 933.
— aziäthan (Curtius, Th. u. Thun, K.) 625.
— bernsteinsäureanhydride (Auwers, K.) 166.
— bernsteinsäuren, Bromierung (Auwers, K. u. Imhäuser, A.) 343.
— bishydrazimethylen (Curtius, Th. und Thun, K.) 625.
— carbazol (Täuber, E. u. Löwenherz, R.) 811.
— chinolin (v. Miller, W.) 306.
— diacetylen (Griner) 421.
— diacetylen (Faworsky, A.) 616.
— diacetylpentan(Kipping, E. S. u. Mackenzie J. E.) 294.
— diacetylpimelinsäureäthyläther(Kipping, F. St. u. Mackenzie, J. E.) 294. 374.
— dipyridyl (Heuser, A. u. Stöhr, C.) 865.
— divinyl (Faworsky, A.) 616.
— glutarsäuren, symmetrische (Auwers, K. u. Köbner, E.) 294
— imidothiazolin (Näf, E.) 700.
— orcin (Kraus, A.) 298.
— pimelinsäure (Kipping, F. S. u. Mackenzie, J. E.) 294.
— piperidin, Verb. gg. Chlorwasserstoff (Merling, G.) 704.
— pyrazol, Chloroplatinat (Balbiano, L.) 531.
— pyrrole (Zanetti, C. U.) 19.
— pyrrolidin (Merling, G.) 705. 706.
— phenanthrolin (v. Miller, W.) 201.
— safranin (Menton, K.) 468.
— thioharnstoff (Salkowski, H) 753. — asymmetrischer (Spica, P. u. Carrara, G.) 158.
— tolualloxazin (Kühling, G.) 428.
— toluchinolin (v. Miller, W.) 306.
Dinaphtyl-amin, Siedepunkt (Schweitzer, R.) 655.
— keton, Siedepunkt (Schweitzer, R.) 655.
Dinitro-benzol, Vergiftungen (Schröder u. Strafsmann) 355.
— mesitylessigsäure (Dittrich, M. u. Meyer, V.) 622.
— — methyläther (Dittrich, M. u. Meyer, V.) 622.
— phenazoxim (Turpin, G. S.) 748.
— phenylessigester, Abkömmlinge (Dittrich, M. u. Meyer, V.) 622. 929.
— toluylsäuren, Derivv. (Claus, A. und Beysen, C.) 928.
— veratrol (Rossin, O.) 931.
— verbindungen, Überführung in Chinone (Claus, A.) 122.
Diopsid von Borne de'Brous (La Valle, G.) 875.
Dioxy-alizarinblau (Schmidt, R. E. und Gattermann, L.) 351.
— methylendioxydimethylphenyloximidoessigsäure (Garelli, F.) 860.
— methylenphenyl-glykolsäure (Garelli, F.) 860.
— — oximidoessigsäure (Garelli, F.) 860.
— naphtalin (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 784*.
— — monosulfosäure (Dahl & Co.) 447*.
— perchlormethylkyanidin (Tscherwen-Iwanoff, N.) 530.
Dipentenreihe, gebromte Derivv. (Wallach, O.) 627.
Diphenoxypropylamin (Lohmann, J.) 805.
Diphenyl (Vignon, L.) 937.
— acetaldoxim (Auwers, K.) 166.
— äthohydronaphtochinoxalin (Fischer, O. u. Busch, M.) 817.
— äthonaphtazoniumbromid (Fischer, O. u. Busch, M.) 173.
— benzenylamidin (Losen, W.) 750.
— bishydrazimethylen (Curtius, Th. u. Thun, K.) 624. 625.
— carbazid (Heller, G.) 468. 469.
— carbazon (Heller, G.) 468.
— diamidodiphenylmethan, Darst. (Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning) 888*.
— furazan (Dodge, F. D.) 654; (Claus, A.) 863.
— furfurylguanidin (Deutzmann, A.) 296.
— harnstoff (Lellmann, E. u. Benz, E.) 376.
— hydrazonphtalaldehydsäure (Allendorff, O.) 425.
— imidothiazolin (Näf, E.) 700.
— isobernsteinsäure (Henderson, G. G.) 754.
— methylen-benzalazin (Curtius, Th. und Rauterberg, F.) 626.
— — cinnamalazin (Curtius, Th. u. Rauterberg, F.) 626.
— — hydrazin (Curtius, Th. u. Rauterberg, F.) 626.
— propionsäure (Henderson, G. G.) 754.
— semicarbazid (Heller, G.) 469.
— sulfocarbazid (Heller, G.) 469.
— sulfonthiophenylpropan (Autenrieth, W.) 56.
Diphenylen-keton (Pictet, A. u. Ankersmit, H. J.) 939.
— oxyd (Galewsky, P.) 662.
Diphtalimidopropyldisulfid (Seitz, O.) 797.
Dipiperidyl (Ahrens, B. F.) 65.
— monobromisatin (Schotten, C.) 864.
Dipropargyl (Faworsky, A.) 616.
Dipropyl-äthylamin (Passon, M.) 118.
— methylamin (Passon, M.) 118.
Dipyridyl (Ahrens, B. F.) 65.
— dicarbonsäure (Heuser, A. und Stöhr, C.) 865.

Dipyridyle, methylierte (Heuser, A. und Stöhr, C.) 865.
Disazo-benzolresorcin (Limpricht, H.) 61.
— farbstoff, brauner, aus p-Amidoacetanilid u. m-Phenylendiamin (Öhler, K.) 575*.
— farbstoffe aus Amidonaphtolsulfos. (Cassella, L. & Co.) 856*. — d. Azoxyanilins (Société Anonyme des Matières Colorantes et Produits Chimiques de St. Denis) 366*. 9(4*. — aus Disazoverbb. u. Amidonaphtolsulfos. (Cassella, L. &. Co.) 288*. — gemischte, aus Benzidin, bezw. Tolidin u. o-Oxy-p-tolyls. (Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.) 336*. — sekundäre (Farbenfabriken vorm. F. Beyer & Co.) 334*; (Cassella, L. & Co.) 936*.
Diselno-äthylamin (Coblentz, V.) 344.
— propylamin (Coblentz, V.) 344.
Dispersion, Beziehungen zur chem. Zus. (Brühl, J. W.) 243.
Dissociation, elektrolytische (Ciamician, G.) 243. — in Lsgg. (Pickering, S. U.) 690. — Theorie (Pickering, S. U.) 609.
Dissociationshypothese (Traube, J.) 6. 908. 909; (Ostwald, W.) 6.
Dissymmetrie, molekulare (Guye, Ph. A.) 909.
Disulfamintoluylsäure (Holmes, J. H.) 429.
Ditannacetessigäther (Böttinger, C.) 696.
Dithiokohlensäuren (Daccomo, G.) 532.
Dithionsäure, Bildg. (Otto, R.) 49.
Ditoluidin (Claus, A. u. Immel, F.) 655.
Ditolylsulfonpropyläther (Otto, R.) 165.
Diuretin, therapeutische Wrkg. (Siefart, G.) 264.
Dörrgemüse (Massute, E.) 722.
Dolomit (Buchrucker, L.) 139.
Doonaharz (Valenta, E.) 308.
Doppelbindung, Theorie (Skraup, Z. H.) 193.
Doppelsalze, Lsgg. (Trevor, J. E.) 102.
Drogen, neue (Solereder, H.) 276.
Druck, osmotischer (Carnegie, D. J.) 8; v. Salzlsgg. (Adie, R. H.) 244.
Druckpumpe (Eichhorn) 785.
Düngemittel (H.) 490. — pyrophosphathaltiges (Jähne, O.) 640*.
Dünger aus tierischen Abfällen (Müntz, A. Girard, A. Ch.) 491.
— mischung, explosive (Casali, A.) 490.
Düngung mit Stickstoff (Pagnoul, A.) 768.
Düngungsversuche mit Reis (Keller, O., Kozai, Y., Mori. Y. u. Nagaoka, M.) 674.
Dünndarm, chem. Prozesse (Macfadien, A., Nencki, M. u. Sieber, N.) 387.
— saft, fermentative Wrkg. (Grünert, A.) 638.
Durbachit (Sauer, A.) 211.
Dynamit (Meyer, V.) 686.

Ecgonylcocaïnsäure (Hesse, O.) 176.
Ecgoninsulfocyanplatinat (Guareschie, J.) 621.
Eicheln, Nutzbarmachung (Soltsien, P.) 825.
Eieralbumin, krystallinisches (Gabriel, S.) 68.
Eigelb, Konservierungsmittel (Bein, S.) 687.
Eikonogen, Geschichte (Witt, O. N.) 331.
Eisen, Abscheidung d. Schwefels (Hilgenstock, G.) 898. — Analyse (Rossi, A. J.) 727. — Ausscheidungsverhältnisse (Gottlieb, R.) 41. — Best. d. C (Vogel, O.) 223. 500; (Rürup, L.) 278; (Lunge, G. u. Marchlewski, L.) 501; d. Mn (Rubricius, H.) 281; d. S (von Reis u. Wiggert, F.) 218; in Solutio Ferri albuminata (van Itallie, L.) 503. — Einw. d. Salpeters. (Gautier, H. u. Charpy, G.) 249. — flüchtige Verb. mit Kohlenoxyd (Mond, L. u. Quincke, F.) 249. 416. — galvanische Bronzierung (Haswell, A. E. und A. G.) 682. — mafsanalytische Best. mit Dichromat u. Zinnchlorür (Namias, R.) 224. — Prüfung auf Arsen (Santermeister, O.) 416. — Reinigen u. Ausglühen (Fricker, G. C.) 399*. — Resorption im Organismus (Kunkel, A. J.) 355. — Transport durch Kohlenoxydgas (Garnier, J.) 416. — durch Wasserstoff reduziert (Gigli, T.) 451.
Eisenalbuminat (Dieterich, E.) 129.
Eisenalbuminverbb., resorbierbare, künstliche Darst. (Marfori, P.) 951.
— carbonyl (Berthelot) 250; (Mond, L.) 614.
— kies (Buchrucker, L.) 139.
— manganpeptonat (Grüning, W.) 129.
— oxyd, Best. in Phosphaten (Shepherd, H. H. B.) 86. — Trennung v. Chromoxyd u. Thonerde (Ossipoff u. Aksenoff) 727; v. Thonerde u. Chromoxyd (Marchal, C. u. Wiernik, J.) 776.
— peptonat (Grüning, W.) 129.
— präparate (Schärges) 274.
— salze im Blut (Jacobi, C.) 713.
— sorten, Klassifizierung 901.
— succinat, Lsg. (Haussmann, F. W.) 129.
Eiweifs, Best. (Devoto, L.) 92. — neues Reagens (Mac William, J. A.) 590. — Oxydation in Ggw. v. Schwefel (Rösing, E.) 946.
— bedarf bei gesunden Menschen (Peschel, O.) 258.
— fäulnis, Produkt (Gabriel, S. u. Aschan, W.) 31.
— gehalt d. grünen u. etiolierten Blätter (Palladin, W.) 474.
— körper, Best. im Harne (Guillaume-Gentil, B.) 591. — Spaltungsprodd. (Siegfried M.) 712.
— stoffe, Abbau (Drechsel, E.) 712. — labile (Nencki, M.) 554.
— verdauung, Einfl. einiger Arzneimittel (Mugdan, O.) 715.
Elaterit (Macadam, J.) 875.
Elektrizität, Einw. auf W. u. alkoholische Getränke 272.
Elektrochemische Unterss. (Exner, F.) 689.

Elektrolyse (Swinburne, J.) 609. — Theorie (Armstrong, H. E.) 404.
Elektrolytische Best. v. Metallen als Amalgame (Vortmann, G.) 773.
— Trennungen (Smith, E. F. u. Muhr, F.) 497.
Elementaranalyse, Anw. v. Quecksilberoxyd (Kjeldahl, J.) 723.
Elemente, periodische Anordnung (Walker, J.) 8.
Energie, molekulare (Müller, C.) 106.
Energieinhalt (Meyerhoffer, W.) 404. — (Wald, F.) 689.
Englische Einheiten, Umwandlung in metrische (Stoney, J. G.) 642.
Entfettung fett-, bez. ölhaltiger Stoffe (Wenski, W. W.) 48*.
Entwässerung d. Stadt Güstrow (Ohlmüller) 584.
Ephedrinsulfocyanplatinat (Guareschi, J.) 621.
Epichloramin (Schiff, R.) 461.
Epichlorhydrin, Einw. auf Phenole (Lindeman, Th.) 345.
Epichlorhydrin, Konst. (Brühl, J. W.) 17.
Epidermis, qualitative Zus. bei Psoriasis universalis (Krawkow, N. P.) 264.
Epidibromhydrin (Lespieau, R.) 295. 918.
Erbium (Krüss, G.) 647.
Erbse, Zus. d. Samen (Schulze, E., Steiger, E. u. Maxwell, W.) 675.
Erde, saure, aus Persien (v. Zeynek, R.) 361.
Erden, alkalische (Brügelmann, G.) 916.
— d. Cerium- u. Yttriumgruppe (Bettendorff, A.) 247.
Erdkobalt (Buchrucker, L.) 140.
Erdnussöl, Nachw. im Olivenöl (Holde) 601.
Erdöl aus Baku (Aschan, O.) 865. — Bildg. (Zaloziecki, R.) 82; (Höfer, H.) 83; saurer Verbb. (Zaloziecki, R.) 420. — Entstehung (Ochsenius, C.) 363; (Zaloziecki, R.) 769. — Konst. d. Sauerstoffverbb. (Zaloziecki, R.) 153.
Erdwachs, Bildg. (Zaloziecki, R.) 82.
Ernährung, Grundsätze (Hirschfeld, F.) 257.
Erucasäure, Einw. v. NOCl (Sudborough, J. J.) 794. — aus Rüböl (Keit, E.) 293.
Eruptionen des West Rock (Dana, J. D.) 566.
Eruptiv-gebiet des S. Christobal bei Santiago (Möricke, W.) 681.
— gesteine Algeriens (Curie, J. und Flausand, G.) 881. — archäische, aus d. südwestl. Finnland (Sederholm, J. J.) 212.
Erythrate, basische (de Forcrand) 12.
Erzgänge, Theorie (v. Sandberger, F.) 678.
Erzgang d. Grube Sagra Familia (v. Sandberger, F.) 678.
Erzvorkommen v. Rudnik (Ehrenberg, A.) 873.
Essaïn (Schäffer, H.) 781; (Binder, F.) 782.
Essiggärung, Einw. d. Lichtes (Tolome G.) 254.
Essigsäure, Einfl. auf d. Gaswechsel (Mallèvre, A.) 381.
Ester, Best. in Spirituosen (Bell, J.) 734.
Eukalyptoresorcin (Barbey, G.) 487.
Euklaskrystall, neue Flächen (Jeremejew, P.) 828.
Eulyt (Angeli, A.) 457.
Eurhodine, Beziehungen zu d. Indulinen u. Saffraninen (Kehrmann, F. u. Messinger, J.) 304.
Europhen (Siebel, W.) 437; (Goldmann, F.) 486. — dermatotherapeutische Erfolge (Eichhoff, P. J.) 487.
Euxanthon (Herzig, J.) 300.
Exalgin (Otto, R.) 59.
Explosionen in Gasen, Geschwindigkeit (Dixon, H. B.) 519.
Explosionsgrenzen brennbarer Gasgemische (Roszkowski, J.) 102.
Explosionswelle (Berthelot) 517.
Exsikkator, heizbarer (Brühl, J. W.) 401; (Biltz, E.) 97.
Extrakte, Gehalt an Alkaloiden (Venturini, V.) 489.
Extractum Filicis aethereum (Reuter, L.) 131.

Facellit (Scacchi, E.) 875.
Fäkalstoffe, Beseitigung u. Verwertung (Ketjen, L.) 44.
Fälschungen in England 272. — in Frankreich 273. 585. — in Holland (Coster, D. J. u. Mazure, J.) 585. 586. 828. — in Österreich-Ungarn (Wender, N.) 827. — in Rumänien 273. — in d. Vereinigten Staaten (Abbot, S. W.) 273. 587.
Fäulnis, Charakteristik (Kuhn, F.) 761. — chem. Merkmal (Eber, W.) 392.
— bakterien (Hoffa) 179.
Fahlerz (Buchrucker, L.) 139.
Falkenhaynit (Scharizer, R.) 358.
Farben, Wrkg. d. Lichtes (Hummel) 684.
Farbenbindemittel (Schmahl, E.) 447*.
Farbstoff, blauer, aus Gallocyanin (Kern u. Sandoz) 336*. — blauer, d. Indulinreihe (Société Anonymes des Matières Colorantes) 511*. — gelber, aus d. Diazoverb. d. Dehydrothio-p-toluidinsulfos. (Geigy, J. R. u. Co.) 366*. — gelbroter, aus Naphtalinfarbstoff (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 867*. — roter, Darst. aus Fluorescein (Société Anonyme des Matières Colorantes et Produits Chimiques de St. Denis) 336*.
Farbstoffe aus Benzil u. Nitrobenzilen (Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co.) 511*. — blaue, Baumwolle direkt färbende (Aktiengesellsch. für Anilinfabrikation) 575*. — blaue, aus phenylierten Rosanilinen (Farbwerk Griesheim a. M.

Wm. Noetzel u. Co.) 855*. — blaue, aus Prune u. Gallaminblau (Kern u. Sandoz) 784*. — blaue, aus symmetrischer m-Dioxybenzoës. (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 872*. — blaugrüne, aus d. Malachitgrünreihe (Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning) 288*. — Darst. durch Einw. v. primären Aminen auf d. Kondensationsprod. v. Nitrosodialkylanilin mit β-Naphtolsulfos. (Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning) 512*. — Fabrikation (Hall, J.) 398*; Fortschritte im Jahre 1890 (Ehrmann, E.) 400°. — fluoreszierende, d. Chinoxalinreihe (Fischer, O. u. Busch, M.) 172. 817. — graue, aus Nitrosodialkylanilin (Farbwerke vorm. Meister, Lucius u. Brüning) 832*. — aus Hydrochinaldin (v. Miller, W. u. Plöchl, J.) 175. — aus d. Indigoreihe (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 920*. — indulinartige, wasserlösliche (Dahl u. Co.) 512*. — Nachw. in d. Teigwaren (Posseto, G.) 273. — natürliche gelbe u. deren Mutterpflanzen (Arnaudon, J. J.) 330. — aus Neublau (Cassella, L. u. Co.) 367*. — neue, Darst. (Durand, L., Huguenin u. Co.) 511*. — rote basische, aus Fluoresceïn (Cassella, L. u. Co.) 335*. — rote, aus d. Gruppe d. Bernsteinsäurerhodamins (Gesellsch. f. Chem. Industrie) 288*. — violette u. blaue, aus Gallocyanin (Durand, L., Huguenin u. Co.) 576*. — wasserlösliche blaue, aus Gallocyanin (Kern u. Sandoz) 575*.
Fayalit (Hidden, W. E. u. Mackintosh, J. B.) 78.
Feigenwein (Charles, P.) 322.
Feldspattheorie, Tschermak'sche (v. Kroustchoff, K.) 141.
Felle, Enthaaren (Maggs, F. R.) 367*.
Fenchen (Wallach, O.) 167.
Fenchol (Wallach, O.) 166.
Fenchon (Wallach, O.) 166.
Fenchonoxim (Wallach, O.) 166.
Fenchylalkohol (Wallach, O.) 167.
Fenchylamin (Wallach, O.) 167.
Fergusonit (Hidden, W. E.) 78.
Ferment, glykolytisches, d. Blutes (Lépine, R. u. Barral) 123.
Fermente, alkoholische (Hansen, E. Ch.) 28. 759. — Nachw. im Blute (Kobert, R.) 890.
Ferri-hypophosphit, Prüfung (Moerk, F. X.) 274.
— phosphat (Stoklasa, J.) 767.
— salze, Reaktion mit Rhodaniden (Magnanini, G.) 613.
Ferro-cyanide, Darst. (Playfair, D. T.) 399*.
— ferriphosphat (Stoklasa, J.) 767.
Ferrum albuminatum (Dieterich, E.) 129.
Fett aus Amanita pantherina u. Boletus luridus (Opitz, E.) 256. — Best. d. Fettss. (Thörner, W.) 772. — Best. in d. Milch (Shutt, F. T.) 281; (Eckenroth, H.) 731; Scheide- u. Ausschüttelungsapp. (Molinari, E.) 495; in saurer Milch (Ekenberg, M.) 731; nach Soxhlet (Kühn, M.) 232.
Fette, Absorption v. Brom (Schlagdenhauffen u. Braun) 92. — tierische, Bleichen (Jolles, A. u. Wallenstein, F.) 686. — Unters., neues Verfahren (König, J. u. Hart, F.) 235.
Fettkörper, Nachw. in ätherischen Ölen (Crismer, L.) 508.
Fettpflanzen, Gasaustausch (Aubert, E.) 474.
Fettsäuren, Best. in Fetten (Thörner, W.) 772. — höhere, Darst. (Norddeutsche Wollkämmerei u. Kammgarnspinnerei) 95*.
Fettstoffe, Acidität (Kissling, R.) 442.
Fibrin (Béchamp, A.) 37. — Prodd. d. tryptischen Verdauung (Hedin, S. G.) 712.
Fichtelit (Macadam, J.) 875.
Filicin (Poulson, E.) 673.
Filixextrakt (Poulson, E.) 673.
Filixsäure (Poulson, E.) 673. — Wrkg. (Reuter, L.) 131.
Firnis, säurebeständiger, Darst. (Helbig, Ph., Bertling, H. u. Reineke, F.) 96*.
Fischgift (Arustamoff, M.) 719.
Fisetin (Herzig, J.) 306.
Flamme (Teclu, N.) 609. — Nachweis suspendierter Substanzen (Stokes, G. G.) 833.
Fleisch, minderwertiges (Herter, M.) 870. — vergifteter Tiere, Genießbarkeit (Fröhner u. Kundsen) 392. — Vergiftung (Galky u. Paak) 69.
— brühe, organ. Basen (Johnson, G. St.) 270.
— pepton, Denaeyer's (Gerlach, V.) 673.
— flüssiges (Niederhäuser, E.) 130.
— präparat, neues (Rousseau) 393.
Flüsse, Selbstreinigung (Löw, O. u. v. Pettenkofer, M.) 73.
Flüssigkeiten, Ausdehnung durch d. Wärme (Heilborn, E.) 1. — Berechnung d. Siedepunktes (Hinrichs, G.) 834. — kritische Daten (Heilborn, E.) 105.
Fluor, Einw. auf Platin (Moissan, H.) 842. — Stellung in d. Reihe d. Elemente (Moissan, H.) 49. — Unterss. (Moissan, H.) 913. — Verbindungswärme mit Wasserstoff (Berthelot u. Moissan) 520.
Fluoride, Bildungswärme (Guntz) 612.
Fluorphosphamid (Poulenc, C.) 414.
Flufssäure (Benedict, R.) 245. — Anw. 440.
Formaldehyd, Einw. auf Phenole (Kleeberg, W.) 696.
Formamid, physiologische Wrkg. (Gibbs, W. u. Reichert, E. T.) 127.
Formanilid, physiologische Wrkg. (Gibbs, W. u. Reichert, E. T.) 127.

Formotoluid (Bamberger, E. u. Wulz, P.) 536.
Formylglutakonsäure (v. Pechmann, H.) 693.
Frauenmilch, Ersatz (Hirst, B. C.) 556. — Reaktion (Courant, G.) 635.
Fütterung, Einfl. auf d. Fettgehalt d. Milch (Petersen, C.) 47.
Fütterungsversuche (Wilckens, M.) 207.
Fumarsäure (Michael, A. u. Schulthess, O.) 114.
— äther (Michael, A. u. Schulthess, O.) 114.
— ditolid (Bischoff, C. A.) 527.
— reihe (Bischoff, C. A.) 527.
Furfurallävulinsäure (Ludwig, A. u. Kehrer, E. A.) 744.
Furfurinsulfocyanplatinat (Guareschi, J.) 621.
Furfurisophtalsäure (Döbner, O.) 161.
Furfurol, Best. (Allen, A. H. u. Chattaway, W.) 89; (Stone, W. E.) 892.
— natriumdisulfit, physiologische Wrkg. (Gibbs, W. u. Reichert, E. T.) 391.
Furfuryl-amin (Deutzmann, A.) 295.
— chlorid (Deutzmann, A.) 296.
— guanidin (Deutzmann, A.) 295.
— senföl (Deutzmann, A.) 295.
Fusarium aquaeductuum (v. Lagerheim, G.) 35.
Fuselöl, Best. (Allen, A. H. u. Chattaway, W.) 89.
Futtermittel, Veränderungen beim Einsäuern in Mieten (Kellner, O.; Kozai, Y. u. Mori, Y.) 207.
Futterpflanzen, Anbau (Schirmer) 288°.

Gadolinerde (Bettendorff, A.) 247.
Gärkraft, Best. (Matthews, Ch.) 326.
Gärung unter Druck (Matthews, Ch.) 326.
— Einw. v. Fluorwasserstoff u. Fluoriden (Effront, J.) 29. — neue, d. Stärke (Sclavo u. Gossio) 253.
Gärungspilz, rotgefärbter (Kramer, E.) 707.
Galaktose (Lintner, C. J. u. Düll, G.) 799.
Galaktoxylan (Lintner, C. J. u. Düll, G.) 799.
Galle, Ausscheidung (Wertheimer, E.) 666.
— Einfl. auf d. fettspaltenden Eigenschaften d. Pankreassaftes (Rachford, B. K.) 388.
Gallusgerbsäure, Best. in Rinden (Hinsdale, S. J.) 594.
Gallussäure, Umwandlung in Benzoës. (Guignet, Ch. E.) 464.
Galvanoplastik, Darst. leitender Überzüge (Falk, R.) 735*.
Gambir, technische Analyse (Procter, H. R.) 893.
Ganggranite v. Grofssachsen (Futterer, K.) 210.
Garcinia Mangostana, Fruchtschalen (Liechti, P. R.) 710.
Gartenerde, Geruch nach einem Sommerregen (Phipson, T. L.) 45.
Gasanalyse (Thörner, W.) 189.
Gase, Messung (Lunge, G.) 216.
Gasfabrikation, Verbesserungen (Stringfellow, J. H. W.) 398*.
Gasgemische, langsame Verbrennung (Meyer, V.) 740.
Gasglühlicht, Auer'sches (Hugel, R.) 441.
Gaskochofen (Hugershoff, F.) 738.
Gasometer (Eichhorn) 785.
Gasvolumeter (Lunge, G.) 494.
Gasvolumetrische Analyse (Baumann, A.) 497.
— Methoden (Marchlewski, L.) 496.
Gaultheriaöl (Wender, N.) 486.
Gebläse (Eichhorn) 785.
Generatorgas (Sykes, B. C. u. Blamires, G.) 94*.
Gentiana verna (Goldschmiedt, G. u. Jahoda, R.) 949.
Gentiol (Goldschmiedt, G. u. Jahoda, R.) 949.
Gentiseïn (v. Kostanecki u. Schmidt) 309.
— dimethyläther (v. Kostanecki u. Schmidt) 309.
Gentisin (v. Kostanecki, St. u. Schmidt; v. Kostanecki, St.) 309; (v. Kostanecki, St. u. Schmidt, E.) 548.
Genufsmittel, Färben (Tschirch, A.) 721.
Geologische Aufnahmen im Gebiete d. Spezialkartenblattes Murau (Geyer, G.) 82.
Gerben mit Hilfe d. Elektrizität (Rideal, S. u. Trotter, A. P.) 445.
Gerbstoff, Best. im Weine (Ciharomonte, T.) 282. — Unters. (Whiteley, R. L. u. Wood, J. T.) 282.
Gerbstoffextrakte, elektrolytische Klärung u. Entfarbung (Fölsing, A.) 48*. — Klärung u. Entfärbung (Fölsing, A.) 96*.
Gersdorffit (Buchrucker, L.) 139.
Gerste, keimende, Einfl. d. Temperatur (Day, T. C.) 711. — stickstoffhaltige Bestandteile (Sykes, W. J.) 325. — ungleichzeitige, Vegetationsvers. (Rümker, K.) 768.
Gerstengummi (Lintner, C. J. u. Düll, G.) 799.
Geschwindigkeiten d. direkten Verb. v. Halogenen mit Metallen (Schtschukarew, A. N.) 837.
Geschwindigkeitskoeffizienten der Basen (Bugarszky, St.) 835.
Gesetz, Raoult'sches, Ausnahmen (van't Hoff) 244.
Gestein d. Mondhalde im Kaiserstuhl (Gräff, F.) 830.
Gesteine, kontaktmetamorphische, d. westl. Lausitz (Herrmann, O. u. Weber, E.) 831. — aus Ostafrika (Toula, F.) 831. — aus Westindien (Kloos, J. H.) 879.
Getreide, Dekortikation (Rubner) 764.

Gewerbehygiene (Marx) 71.
Gewicht, spezifisches, zähflüssige Substanzen (Brühl, J. W.) 401.
Gewichtsanalyse, schnelle Methode (Bailey, G. H. u. Cain, J. C.) 83.
Gichtknoten (Ebstein, W. u. Sprague, Ch.) 716.
Gifte, Nachw. im Blute (Kobert, R.) 890.
Gips (Buchrucker, L.) 140.
Gipsgüsse, Härtung (Dennstedt, M.) 896.
Glas, Ätzen d. Oberfläche (Nilsson, N. S.) 439. — Angriff durch W. (Pfeiffer, E.) 907.
— gefäfse, Beurteilung (Mylius, F. und Förster, F.) 642. — neue, zu wissenschaftlichen Zwecken (Leybold's Nachf., E.) 737.
— platten, feuerfester Beleg (Wenzel, W. u. Sievert, P.) 446*.
Gleichgewicht, chemisches, zwischen HCl u. H (Ribalquine, M.) 449.
Gliskrobakterium (Malerba, P.) 708.
Glutakonsäure (Bischoff, C. A.) 528; (Ruhemann, S. u. Morrell, R. S.) 846.
Glutinchondrin (Schmiedeberg, O.) 123.
Glyceride, Reaktion mit alkoholischen Alkalien (Allen, A. H.) 847.
Glycerin (Schenkel, J.) 899. — Ammoniak haltendes, Sieden (Schreber, R.) 485. — Best (Mangold, C.) 508; in Fetten (Wanklyn, J. A. u. Johnstone, W.) 92; in d. Seife (Spencer, J.) 232. — krystallisiertes (F. E.) 374. — Prüfung (Lüttke, J.; Ritsert, E.) 91. —Verfälschg. (Revol) 574.
Glycerinammoniakflüssigkeit, Sieden (Ritsert, E.) 91. 283.
— ammoniakmischung, Sieden (Ritsert, E.) 486.
Glykase (Géduld, R.) 323.
Glykogen, Bildg. in der Leber (Nebelthau, E.) 639.
Glykokoll, Einw. v. NH_3 (Kwisda, A.) 850.
— paraphenetidin (Majert, W.) 133.
Glykolchlorhydrin, Reaktionsprodd. (Goldschmiedt, G. u. Jahoda, R.) 301.
Glykolchlorhydrine, Einw. v. Chlorkohlenoxyd (Otto, P.) 342.
Glykolyse, scheinbare u. wirkliche, im Blute (Lépine, R. u. Barral) 262. — d. zirkulierenden Blutes (Lépine, R. u. Barral) 476.
Glykosamin, Benzoësäureester (Pum, G.) 922.
— sulfocyanplatinat (Guareschi, J.) 621.
Glykose, Bildg. in d. Organen bei gestörter Zirkulation u. bei d. Blausäurevergiftung (Zillessen, H.) 43; im Organismus bei Sauerstoffmangel (Araki, T.) 668.
Glykuronsäure, Bildg. während d. Karenz (Nebelthau, E.) 638.
Glykuvinsäure (Böttinger, C.) 15.
Gmelinit v. Nova Scotia (Pirsson, L. V.) 397.
Gneifs im Veltlin (Bolla, A.) 679.
Gold, Amalgamieren u. Ausziehen (Crookes, W.) 399*. — kolloidale Sulfide (Schneider, E. A.) 370. — elektrolytische Trennung (Smith, E. F. u. Muhr, F.) 497. — in niederschlesischen Erzen (Kosmann, B.) 677.
— haltiger Quellabsatz (Weed, W. H.) 563.
— produktion der Erde 446.
— sulfid (Antony, U. u. Lucchesi, A.) 842.
Granit, Zinnwalder (Dalmer, K.) 80.
— eruptionen (Dalmer, K.) 81.
— greisenstock, Zinnwalder (Dalmer, K.) 81.
Granitit v. Durbach (Sauer, A.) 211.
Granitstock, Altenberger (Dalmer, K.) 80.
Graphit der Bagoutal-Berge (Hepworth-Collins, W.) 877. — Bildg. bei d. Kontaktmetamorphose (Beck, R. u. Luzi, W.) 562. — v. Jozcfowka (Kreutz, F.) 877.
Greenockit, künstl. (Lorenz, R.) 76.
Grünfutterpflanzen (Heine, H.) 336°.
Grundgebirge, chem. Natur (Rosenbusch, H.) 363. — d. Insel Bornholm (Cohen, E. u. Deecke, W.) 877. — des Spessart (Bücking, H.) 565.
Grundwasser, eisenhaltiges (Proskauer, B.) 393; (Piefke, C.) 764.
Grundwässer bei Port-Vendres (Essner, J. Ch.) 674.
Guajacol (v. Heyden, F. Nachfolger) 144*. — Prüfung (Bongartz, J.) 228. (Lücker, E.) 229.
Guanidin (Pellizzari, G.) 21; (Lossen, W.) 750.
— sulfocyanplatinat (Guareschi, J.) 621.
Gummi arabicum, Ersatzmittel (Rideal, S. u. Youle, W. E.) 532.
Gummiarten (Garros, F.) 577.
Gummi-Gutti (Liechti, P. R.) 710.
Guvacin (Jahns, E.) 818.
Gymnema sylvestris (Quirini, A.) 671.
Gymnemasäure (Quirini, A.) 311.
Gymnesinsäure (Quirini, A.) 671.

Hämoglobin (Bertin-Sans, H. u. Moitessier, J.) 476.
Hafer, Proteïde od. Albuminoïde (Osborne, Th. B.) 434. — Proteïnsubstanzen (Osborne, Th. B.) 177.
Halogenentziehung bei organ. Halogensäureäthern (Michael, A. u. Schulthess, O.) 114.
Harn, Best. d. Eiweifskörpers (Guillaume-Gentil, B.) 591; d. Harns. (Haycraft, J. B.) 92; d. Zuckers (Schütz, J.) 770. — Gehalt an Methylmerkaptan nach Genufs v. Spargel (Nencki, M.) 381. — v. Kindern, reduzierende Substanzen (Neumann, H.) 264. — menschlicher, Gesamtstickstoff, Harnstoff, Harns. u. Xanthinkörper (Camerer, W.) 39. — Nachw. v. Jodsalzen (Jolles, A. F.) 234. — qualitative Zus. bei Psoriasis universalis (Kraw-

kow, N. P.) 264. — Unters. auf Zucker (Luther, E.) 90. — Vorkommen v. Kohlehydraten (Roos, E.) 634.
Harne, wärmeerzeugende Substanz (Binet, P.) 476.
Harnsäure, Best. im Harn (Haycraft, J. B.) 92. — Bildg. (Horbaczewski, J.) 552. — Oxydationsprodd. (Matignon, C.) 196.
Harnstoff, Best. (Mörner, K. A. H. und Sjögvist, J.) 230. — Bildg. bei d. Spaltung d. Arginins (Schulze, E. u. Likiernik, A.) 757. — Methylenderivv. (von Hemmelmayr, F.) 297. — Zers. durch Mikroben (Lundström, C.) 35.
Harz, Best. in seinen Mischungen mit Fettss. (Twitchell, E.) 734. — v. Doona zeylanica (Valenta, E.) 308.
Harze, Behandlung behufs Darst. v. Lacken (Smith, G. H.) 96*. — Nachw. in ätherischen Ölen (Crismer, L.) 508.
Harzöl, Verh. gg. Schwefels. (Soltsien, P.) 889.
Heber für warme Fll. (Essner, J. Ch.) 401.
Hefe, Keimung (Hansen, E. Ch.) 759. — Laktose vergärende (Kayser, E.) 548. — Stickstoffgehalt (Wijsmann) 759. — Wachstum, Einfl. d. Fluoride (Effront, J.) 29. — des Weines (Rommier, A.) 780.
Hefearten, abnorme (Will, H.) 353.
Hefelüftungsverfahren 683.
Heizung mit Ofen (v. Esmarch, E.) 265.
Helixin (Joulin, S.) 176.
Helvin (v. Kalecsinszky, A.) 79. — aus d. Ilmengebirge (Jeremejew, P.) 828.
Hemimellibenzylamin (Krömer, H.) 427.
Hemipinsäureäthylester (Goldschmiedt, G. u. Egger, L.) 300.
Heptanaphtenamin (Aschan, O.) 865.
Heringskuchen, schwedische (Müller, A.) 46.
Heuchera americana L. (Peacock, C.) 311.
Heusorten, Schätzung (Mayer, A.) 206.
Hexa-dekylmalon-aminsäure (Hell, C. und Sadomsky, J.) 795.
— — säure (Hell, C. und Sadomsky, J.) 795.
— hydrobenzoësäure (Aschan, O.) 858.
— methoxybenzil (Marx, M.) 469.
— — säure (Marx, M.) 469.
— methoxydesoxybenzoin (Marx, M.) 469.
— methylenamin (Hartung, L.) 118.
Hexinsäure (Walden, P.) 343.
Hochöfenöle (Staveley, W. W.) 688*.
Hochofenschlacken, technische Verwendung (Paulovich, M.) 313.
Hohlglas, goldiger Schiller (Fischer, F.) 313.
Hollundersaft als Indikator (Gawalowski, A.) 497.
Holz, Konservierung durch Naphtalin (Aitken) 443.
Homo-benzhydryl-amin (Goldschmidt, H. u. Stöcker, H.) 809. 810.
— — harnstoff (Goldschmidt, H. u. Stöcker, H.) 810.
Homo-benzhydryl-phenylharnstoff (Goldschmidt, H. u. Stöcker, H.) 810.
— — thioharnstoff (Goldschmidt, H. und Stöcker, H.) 810.
— chelidonin (Schmidt, E.) 704.
— cocaïnsäure (Hesse, O.) 177.
— isococaïnsäure (Hesse, O.) 177.
— piperidinsäure (Gabriel, S. u. Aschan, W.) 32. — Derivv. (Aschan, W.) 431.
Homologie, alicyklische (Bamberger, E.) 159.
Honig (Weigle, Th.) 485. — Unters. Mansfeld, M.) 506.
Hopfen, Analyse (Gintl, W.) 326. — chem. Unters. (Lintner, C. J. u. Bungener, A.) 710.
— bittersäure (Lintner, C. J. u. Bungener, A.) 710.
Huminsäuren aus Zucker, kalorimetrische Unterss. (Berthelot u. André) 244.
Humus, Best. im Boden (Paturel, G.) 767.
Hundswutgift, Verh. im luftleeren Raume (Bruschettini, A.) 265.
Hydrastin (Schmidt, E.) 703; (Freund, M. u. Dormeyer, C.) 757.
Hydrattheorie (Pickering) 6.
Hydrazi (Curtius, Th.) 341.
Hydrazin (Curtius, Th.) 341.
— dihydroindoxyl (Burmeister, R. u. Michaelis, A.) 163.
— farbstoffe, beizenfärbende, aus Dioxyweins. (Farbenfabriken vorm. F. Bayer & Co.) 888*.
— hydrat, Einw. auf Monoketone u. Diketone (Curtius, Th. u. Thun, K.) 623.
Hydrazine, physiologische Wrkg. (Gibbs, W. u. Reichert, E. T.) 126.
Hydrazisatiin (Curtius, Th. u. Thun, K.) 625. 626.
Hydrazo (Curtius, Th.) 341.
Hydrazon (Curtius, Th.) 341.
Hydrazophenetol (Kinzel, W.) 578.
Hydro-benzoïn (Beckmann, E. u. Paul, Th.) 932. — Darst. (Juillard, P. u. Tissot, G.) 166.
— — anhydride (Auwers, K.) 166.
— benzoine (Auwers, K.) 165.
— chinon, Einw. v. Phenylhydrazin (Seyewetz, A.) 538.
— hydrastininmethyljodid (Freund, M. u. Dormeyer, C.) 758.
— jodapochinin (Lippmann, E. u. Fleißner, F.) 819.
— jodchinin (Lippmann, E. u. Fleißner, F.) 819.
— jodcinchonin (Lippmann, K. u. Fleißner, F.) 820.
— tannsäure (Böttinger, C.) 696.
— tropin (Ladenburg, A.) 174.
Hydroxy-anthranol (Lineberger, C. E.) 471.
— äthylendicarbonsäure (Ruhemann, S. u. Morrell, R. S.) 847.
— chinon, neues (Holliday, R.) 398*.

Hydroxy-hydromuconsäure (Ruhemann, S. u. Dufton, S. F.) 846.
— lävulinsäure (Wolff, L.) 652.
Hydroxyde, Umsetzung mit Halogenverbb. d. Alkalien (Bersch, W.) 834.
Hydroxylamin, freies (Lobry de Bruyn, C. A.) 921. — Alkylderivv (Behrend, R. u. König, E.) 118. 460. — Beständigkeit (Meyer, V.) 618. — Einw. v. Senfölen u. Isocyansäureäther (v. d. Kall, H.) 462.
— physiologische Wrkg. (Gibbs, W. u. Reichert, E. T.) 890.
Hydruvinsäure (Schmiedeberg, O.) 124.
Hygiene d. Wohnung (Recknagel, G.) 720.
Hygrin (Hesse, O.) 177; (Giesel, F.) 488.
Hyoscin (Schmidt, E.) 704.
Hypersulfate (Berthelot) 245.
Hyposantonin (Gucci, P. u. Grassi-Cristaldi, G.) 546.
— säure (Gucci, P. u. Grassi-Cristaldi, G.) 547.

Ichthidin (Walter, G.) 630.
Ichthulin (Walter, G.) 630.
Idrokras (Lindström, G.) 829.
Imidomethylthiazolin (Näf, E.) 700.
Immunität, natürliche, gegen d. Milzbrand (Sanarelli, G.; Sawtschenko, J.) 183.
Imidazole (Sommerfeld, P.) 426.
Imide, Einw. d. alkalischen Hypobromite (Hoogewerff, S. u. van Dorp, W. A.) 164. — zweibasischer Säuren, Einw. v. Phosphorpentachlorid (Anschütz, R.) 112.
Immunität durch Alkalisation (v. Fodor) 716. — natürl. Vork. u. künstl. Erzeugung (Roux) 719. — Ursache (Emmerich, R. u. Mastbaum, O.) 34.
Indiennefabrikation (Mullerus, J.) 326.
Indigo, künstl. (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 144*.
— disulfosäure, Synthese (Heymann, B.) 61.
— ersatz (Gutknecht, H.) 441.
— grün (Soxhlet, V. H.) 330.
— karmin (Heymann, B.) 61. — Synthese (Knietsch, R.) 348.
— sulfosäuren, Synthese (Knietsch, R.) 348.
Indikator, neuer, für alkalimetrische Best. (Bolton, W.) 587.
Indikatoren (Förster, O.) 186.
Indolcarbonsäure (Dufton, S. F.) 866.
Indulin (Menton, K.) 468. — wasserlösliches naphtalinhaltiges (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 288*.
Infusum foliorum Digitalis, Gelatinieren (Bräutigam, W.) 489.
Insekten, Vertilgung (Woodwoorth, A., Gillette & Bailey) 205.
— pulver, Bestandteile (Thoms, H.) 670.
Invertzucker, Best. in Melassen mittels Soldaini'scher Lsg. (Baumann, J. u. Otto, P.) 729. — Darst. (Wohl, A. u. Kollrepp, A.) 736*. — Drehungsvermögen (Ost, H.) 231; (Tollens, B.) 375. — Einw. v. Salzs. (Wiechmann, F. G.) 745.
— bildung, Verhinderung in Zuckersirupen (Herzfeld, A. u. Paetow, U.) 683.
Ionen, Geschwindigkeit (Whetham, W. C. D.) 1.
Iridium, Doppelchloride u. Bromide (Geisenheimer, G.) 152.
— ammoniakverbindungen (Palmaer, W.) 372.
Isatin, Einw. v. Hydrazinhydrat (Curtius, Th. u. Thun, K.) 625.
Isindazol, Derivv. (Auwers, K. u. v. Meyenburg, F.) 429.
Iso-aldoxime, intramolekulare Umlagerung d. Äther (Behrend, R.) 807.
— apochinin (Lippmann, E. u. Fleifsner, F.) 819.
— butyl-isophtalsäure (Döbner, O.) 161.
— — isopropylchinolin (v. Miller, W.) 173.
— — phenoljodide, Darst. (Farbenfabriken, vorm. F. Bayer & Co.) 448*.
— — salicylaldehyd, Thioderivv. (Baumann, E. u. Fromm, E.) 26.
— cantharidensäure (Anderlini, F.) 435.
— camphopyrsäure (Marsh, J. E. u. Gardner, J. A.) 539.
— chinin, Einw. v. Jodwasserstoff (Lippmann, E. u. Fleifsner, F.) 818.
— — säure (Walden, P.) 343.
— cinchonin (Hesse, O.) 946.
— cocaïnsäure (Hesse, O.) 177.
— cymol (Claus, A.) 122.
— ecgonin (Böhringer, C. F. & S^ne.) 144*.
— glyceridtheorie (Wanklyn, J. A.) 919.
— heptinsäure (Walden, P.) 343.
— hydrotannsäure (Böttinger, C.) 696.
— hyposantonin (Gucci, P. u. Grassi-Cristaldi, G.) 547.
— maltose, Vork. im Biere u. in der Würze (Lintner, C. J.) 608.
— mangostin (Liechti, P. R.) 202. 711.
— morphismus (Retgers, J. W.) 558.
— nitroso-acetophenon (Söderbaum, H. G.) 54.
— — hydroxyvaleriansäure (Wolff, L.) 653.
— phtalamidin (Lossen, W.) 750.
— phtalsaures Barium (Bahnenführer, C.) 930.
— propyl-benzol, Oxydation (v. Miller, W. u. Rohde) 159.
— — isophtalsäure (Döbner, O.) 161.
— — toluol, Synthese (Töhl, A.) 159.
— strychninsäure (Tafel, J.) 629.
— valero-chinhydron (Klinger, H. u. Standke, O.) 24.
— — hydrochinon (Klinger, H. u. Standke O.) 24.
Itaconsäure (Michael, A. u. Schulthess, O.) 114.

Jadeït (Clarke, F. W. u. Merrill, G. P.) 873.
Jalape, Harzgehalt (Waage, Th.) 311.
Jannesonit (Buchrucker, L.) 139.
Jod, Best. (Jolles, A. F.) 234; neben Chlor (Nihoul, E.) 499. — Prüfung (Salzer, Th.) 499. 889.
— additionsmethode, Hübl'sche (Holde) 591.
— benzophenon (Hoffmann, E.) 663.
— benzoylchlorid (Hoffmann, E.) 663.
— präparate, Ausscheidung in Exsudaten (Devoto, L.) 263.
— säure, Verwendung in d. quantitativen Analyse (Schwicker, A.) 219.
— salze, Nachw. in d. Harne (Jolles, A. F.) 234.
— tinktur, Darst. (Benoit) 309.
Jodide, Best. (de Koninck, L. L. u. Niboul, E.) 85.
Jodophenin (Scholvien, L.) 134; (Siebel) 487.
Johannisbeerwein (Keim, W.) 821.

Kadmium, elektrolytische Trennungen (Smith, E. F. u. Muhr, F.) 497. — Superoxyde (Kouriloff, B.) 340.
— ceriumsulfat (Wyrouboff, G.) 146.
Kaffee, Unters. (Waage, Th.) 269.
— surrogate (Trillich, H.) 825.
Kali, Absorption durch Ackererde (Wilbrand, F.) 675. — Fabrikation (Ellershausen, F.) 399*. — Kaliophilit (Scacchi, E.) 875.
Kalium, pentathionsaures, Krystallform (Fock, A.) 523. — tetrathionsaures, Krystallform (Fock, A.) 522.
– chlorat, Löslichkeit (Blarez, Ch.) 147.
— dichromat, Verfälschung mit Natriumdichromat (Lauber, E.) 327.
— jodat, Best. in Kaliumjodid (Gigli, T.) 723.
— magnesiumcarbonat, Reinigung (Salzbergwerk Neu-Stafsfurt) 192*.
— manganat, Zers. durch Ammoniumsalze. (Retgers, J. W.) 150.
— phosphat (Meyer, Th.) 673.
— propionat, thermische Angaben (Massol, G.) 13.
— silicozirkonat (Ouvrard, L.) 248.
— sulfat, Löslichkeit (Blarez, Ch.) 2.
— sulfovanadate (Krüss, G. u. Ohnmais, K.) 53.
Kalk, Best. in Phosphaten (Vogel, J. H.) 224 — schwefligsaures (Dams) 318; (Brauer, J. E.) 319.
— salze, Umsetzung mit Soda (de Siqueira, D.) 239.
— spat v. Rothenzechau (Müller, W.) 360.
Kalorimetrische Unterss. (Berthelot) 520; (Stohmann, F.) 8. 837.
Kamacit aus d. Meteoreisen (Davison, J. M.) 570.
Kamala, Aschengehalt (Siedler P. u. Waage Th.) 310.
Kampecheholzextrakt, Analyse (v. Cochenhausen) 893.
Kanadin (Schmidt, E.) 703.
Kanalarbeiter, Münchener (Prausnitz, W.) 583.
Kaninchenknochen, Zus. im hohen Alter (Graffenberger, L.) 258.
Kapillaranalyse (Kayser, R.) 493.
Kapillaritätskonstanten organ. Stoffe (Traube, J.) 787.
Kartoffel (Desprez, H.) 288°.
— sorten, Stärkegehalt (Petermann, A.) 675.
— stärke. Best. d. Wassergehaltes (Saare) 94.
— varietäten, Anbauverss. (Desprez, H.) 240°.
Kartoffeln, Düngungsverss. (Pasqualini, A. u. Racah, V.) 192°.
Katechin (Gutknecht, H.) 440.
Kation, Rolle in Volta'schen Ketten (Brown, J.) 516.
Kautschuk, Diffusion u. Absorption (Kayser, H.) 404. — Einw. v. Metallen, Salzen, Säuren u. oxydierenden Substanzen (Thomson, W. und Lewis, E.) 867.
— stempel (Sauer, E.) 289.
Keimfreie Fll., Bereitung. 128.
Keimgehalt v. Salzlsgg. (Siedler, P.) 182.
Keimung, Dauer (Müller-Holst, F.) 205.
Keramohalit v. Tenerifa (Hof, J.) 359. — Krystallform und optische Orientierung (Becke, F.) 359.
Kerato-albumin (Krawkow, N. P.) 264.
— hyalin (Selhorst, S. B.) 257.
Kernbildung d. Kohlenstoffverbb. (Vaubel, W.) 423.
Ketochinolin (Zincke, Th. u. Müller, H.) 814.
Ketone, aliphatische, Konst. (Freer, P. C.) 116. — fettaromatische (Claus, A.) 53. — d. Fettreihe, Einw. v. Chlor (Vladesco, D.) 919. — Oxydation (Wagner, G.) 848; durch Kaliumpermanganat-Kali (Claus, A. u. Neukranz, W.) 464. — unsymmetrische, Oxime (Schäfer, A.) 662. — Verh. gg. Natrium (Beckmann, E. u. Paul, Th.) 931.
Ketonitrile, Einw. d. Hydroxylamins (Hanriot) 17.
Ketonsäuren d. aromatischen Reihe (Béhal, A. u. Auger, V.) 661.
Ketoximakrylsäure (Wolff, L.) 653.
Ketoxime, s terechemisch isomere (Meyer, V.) 617.
Kichererbse (Passerini, N.) 950.
Kielwasser, Beschaffenheit (Forster, J. u. Ringeling, H. G.) 583.
Kieselsäure, Best. bei Ggw. v. Eisen (Leclerc) 86.
Kilauea, neue Eruption (Brigham, W. T.) 143.

Kinder-mehl, Neave's (Niederstadt, B. C.) 481.
— milch, peptonisierte, v. Löflund (Niederstadt, B. C.) 481.
— milchanstalten (Niederstadt, B. C.) 480.
Kirsch-frucht, Reifen (Keim, W.) 820.
— gummi (Garros, F.) 577.
— wein (Keim, W.) 821.
Kleidung, Wasseraufnahme durch dies. (Reichenbach) 764. — Zerss. (Chelius, O.) 268.
Klotzhalter (Gawalowski, A.) 905.
Knallquecksilber (Holleman, A. F.) 614.
Knallsäuresalze (Warren, H. N.) 422.
Knochen, Zus. (Weiske, H.) 669.
Knorpel, Zus. (Schmiedeberg, O.) 123.
Kobalt, Best. (Krauss, C.) 224. — elektrolytische Trennung (Smith, E. F. u. Muhr, F.) 497.
— ammoniumalaun (Marshall, H.) 841.
— blüte (Buchrucker, L.) 140.
— chlorür, Farbenänderung (Engel) 338. 649 (Wyrouboff; Chassevent; Le Chatelier) 339. (Le Chatelier) 649. — Hydrate (Potilitzin, A.) 651.
— dioxyd (Vortmann, G.) 792.
— kaliumalaun (Marshall, H.) 841.
— salze, Elektrolyse (Kehrmann, F. und Pickersgill, N.) 525. — Farbenänderungen in Lsgg. (Engel; Le Chatelier; Meyerhoffer; Wyrouboff) 417. — Oxydation durch Elektrolyse (Marshall, H.) 841.
Kochenillepräparate, Nachw. in gefärbten Würsten (Klinger, A. u. Bujard, A.) 778.
Kodeïnderivat, neues (Merck, E.) 68.
Körper-gewicht d. Tiere (Weiske, H.) 669.
— säfte, alkalische Reaktion (Petruschky, J.) 265.
Kognak (Mansfeld, M.) 605.
Kohlehydrate, Farbenreaktionen (Bertrand, G.) 729. — i. d. Pilzen (Bourquelot, R.) 473.
Kohlen, Best. d. S (Rothe, J.) 498. — freiwillige Entzündung (Lewes, V. B.) 897.
— oxyd, Absorption durch Ackererde (Berthelot) 674.
— Einw. von Wärme (Berthelot) 645. — physiologische Studien (Gréhant, N.) 633. — Reaktion (Berthelot) 646. — Toxikologie (Dreser, H.) 716. — Verbrennung mit Wasserstoff (Beketoff, N.) 449.
— bromplatinit (Pullinger, W.) 454.
— eisen (Mond, L.) 614.
— hämoglobin, Umwandlung in Methämoglobin (Bertin-Sans, H. u. Moitessier, J.) 476.
— nickel (Mond, L.) 613. — physiologische Wrkg. (Mac Kendrick, J. G. u. Snodgrass, W.) 479.
— platin, Verbb. (Mylius, F. u. Förster, F.) 454.
— säure, Best. (Tschaplowitz, F.) 222; in d. Luft (Lebedinzeff, A.) 221. — Einfl. auf Licht Leben (Broockmann) 266. — Ermittelung in d. Zimmerluft (Schulz, O.) 726. - Wrkgg. d. Einatmung auf den Menschen (Marat, W.) 720.
— stoff, Best. im Eisen (Vogel, O.) 223; in Eisen u. Stahl (Rürup, L.) 278; (Vogel, O.) 500. (Lunge, G. u. Marchlewski, L.) 501; im Stahl (Blair, A. A.) 589. — in d. Normaleisenprobe (Shimmer, P. W.) 500.
— — atome, Verkettung (Hinrichs, G.) 836.
— — tetrajodid (Moissan, H.) 369.
— — verbindungen, ungesättigte, Einw. v. Nitrosylchlorid (Sudborough, J. J.) 794.
— wasserstoffe, Benzoylierung (Panormoff, A.) 853. — flüssige, Behandlung (Stringfellow, J. H. W.) 400*.
— Schmelzpunkt (Vignon, L.) 539. — ungesättigte, Isomerisationserscheinungen (Faworsky, A.) 615. — Zers. mit Wasserdampf (Coquillion u. Henrivaux) 577.
Koksofenöle (Staveley, W. W.) 688*.
Kolloidale Substanzen (Barus, C. u. Schneider, E. A.) 743.
Kondenswasserleitungsrohr, Ablagerung (Jesser, L.) 779.
Konserven, Best. d. Cu (Löbisch u. Malfatti) 728. — Kupfergehalt (Mayrhoffer, J.) 484.
Konstitution, chemische (Hinrichs, G.) 100.
Konstitutionswasser (Kosmann) 370.
Kraftquelle des Tierkörpers (Seegen, J.; Pflüger, E.) 713.
Kreatin (Johnson, G. St.) 270.
Kreatinin (Johnson, G. St.) 270.
Kreosol (v. Heyden, F. Nachfolger) 144*.
Kreosot, Reindarst. (Choay, M.) 486.
Kresole, Desinfizierende Wrkg. (Hammer, H.) 550.
Kresol-jodide, Darst. (Farbenfabriken, vorm. F. Bayer & Co.) 448*.
— lösungen, neutrale wässerige (Hammer, H.) 550.
— sulfosäure (Claus, A. u. Immel, F.) 655.
Kryoskopische Beobachtungen (van Bijlert, A.) 834. — Methode (Traube, J.) 6.
Krystallaceton (Vaubel, W.) 117.
Krystalle, Best. d. optischen Elemente (Lavenir, A.) 137.
Krystallformen einiger organ. Verbb. (Duparc, L. u. Le Royer, A.) 109.
Krystallisation, Wrkg. geringer Beimengungen fremder Substanzen (Tomlinson, Ch.) 74.
Krystallisierschalen (Sauer, E.; Meyerhoff) 289.
Krystallographisch-chem. Unterss. aus der Royal College of Science zu London (Tutton, A. E.) 111.
Krystallwasser (Kosmann) 370.
Kuhmilch, Ersatzpräparate (Niederstadt,

B. C.) 481. — Gerinnen durch Säure beim Kochen (Thörner, W.) 482. — Reaktion (Courant, G.) 635.
Kupfer, elektrolytische Best. in Gemüsekonserven (Löbisch u. Malfatti) 728. — elektrolytische Trennung (Smith, E. F. u. Muhr, F.) 497. — Fällung durch Eisen (Essner, J. Ch.) 613. — hygienische Bedeutung (Lehmann, K. B.) 721. — neues Hydrür (Leduc, A.) 418. — Phosphate (Steinschneider, J.) 51.
— erze, sulfatisierende Röstung (Stahl, W.) 902.
— bleikaliumnitrit (Van Lessen) 148.
— glanz (Buchrucker, L.) 139.
— indig (Buchrucker, L.) 139.
— kies (Buchrucker, L.) 139.
— — lagerstätten v. Sudbury (Peters jun., E. D.) 400⁰.
— lasur (Buchrucker, L.) 140.
— nitrat, basisches (Rousseau, G. u. Tite, G.) 419.
— oxydammoniak (Prud'homme) 339.
— phosphat, basisches (Rousseau, G. und Tite, G.) 419.
— salze, basische, Einw. d. W. (Rousseau, G. u. Tite, G.) 418.
— sulfat, käufliches, Unters. (Bornträger, A.) 606.
— vitriollsgg., Leitfähigkeit (Sack, P.) 6.

Laboratoriumsuntensilien (Sauer, E.) 289.
Labwirkung, Theorie (Fick, A.) 37.
Lämmer, Fütterung (Roberts u. Wing) 492.
Lävulinsäure (Michael, A.) 529.
Lävulose, Drehungsvermögen (Ost, H.) 231; (Tollens, B.) 375. — Einw. v. Salzs. (Wiechmann, F. G.) 745.
Laktobutyrometer (Eckenroth, H.) 731.
Laktocholin (Schmidt, E.) 696.
Laktokrit (Nilson, L. F.) 186.
Laktose, Gärung (Kayser, E.) 548.
Landesaufnahme d. Vereinigten Staaten 96⁰.
Landwirtschaftliches Versuchswesen in d. Niederlanden (Mayer, A.) 144⁰.
Lanthan, Atomgewicht (Brauner, B.) 149.
Lapachosäure, Derivv. (Paternò, E. u. Caberti, L.) 64.
Laterite, tropische, Kulturwert (Wohltmann) 767.
Leber, Glykogenbildg. (Nebelthau, E.) 639.
— zellen, isolierte, Einw. auf Hämoglobin od. Eiweifs (Fick, W.) 666.
Lecithin (Kossel, A.) 38. — d. Pflanzensamen (Schulze, E. u. Likiernik, A.) 36.
Lecithine, biologische Funktion (Maxwell, W.) 472.
Leder, Färben (Kalle & Co.) 367*.
Legierungen, Elektrolyse (Jenkins, H. C.) 787.
Leguminosen, Stickstoffassimilation (Nobbe, F., Schmid, E., Hiltner, L. u. Hotter, E.) 631. — Wurzelknöllchen (Laurent, E.) 709.
— samen, chem. Zus. (Schulze, E., Steiger, E. u. Maxwell, W.) 674.
Leichen, Temperaturerhöhungen (Karlinsky, J.) 34.
— fäulnis, morphologische Beiträge (Kuhn, F.) 761.
Leim, Spaltungsprodd. (Fischer, E.) 712.
— gelatine als Reagens (Fermi, C.) 87.
Leinölfirnis, Prüfung (Fahrion, W.) 735.
Lerchenterpentin (Valenta, E.) 488.
Leuchtgas, Analyse (Lewes, V. B.) 285. — Darst., verbesserte Methode (Lindsay, R. C.) 400*.
— vergiftung (Budde, V.) 483.
Leucin, Einw. v. NH_3 (Kwisda, A.) 850.
Leukocytosen, Entstehung im Säugetierorganismus (Horbaczewski, J.) 552.
Licht, chem. Wrkg. (Lemoine, G.) 2. — Einfl. auf explosive Gase (Warren, H. N.) 908; d. Verlauf chem. Reaktionen (Schramm, J.) 9.
— empfindlichkeit organ. Farbstoffe (Vogel, E.) 408.
Lignocellulose, Konst. (Cross, C. F. und Bevan, E. J.) 620.
Limonenreihe, gebromte Derivv. (Wallach, O.) 627.
Limonit (Zimányi, K.) 563. — Pseudomorphose nach Pyrit (Müller, W.) 830.
Linamarin (Jorissen, A. u. Hairs, E.) 702.
Linearprojektion (Nickel, E.) 368⁰.
Links-benzalcampher (Haller, A.) 349.
— benzyl-borneole (Haller, A.) 349.
— — campher (Haller, A.) 349.
Liter (Fresenius, W.) 884.
Lithiumzirkonat (Ouvrard, L.) 248.
Löslichkeit einiger Körper im Methyl-, Äthyl- u. Propylalkohol (Timofejew, W.) 108.
Lösung (Ramsay, W.) 104. — Natur (Wanklyn, J. A. u. Johnstone, W.) 405; (Wanklyn, J. A. u. Cooper, W. J.) 406.
Lösungen, Association od. Dissociation (Pickering, S. U.) 690. — gasähnliche (Masson, O.) 104. — Hydrattheorie Pickering, Sp. U.) 5. — Konzentrationsgrad, bestimmt durch d. Brechungsvermögen (Ellinger, H. O. G.) 517. — Natur (Pickering, S. U.) 241. — Theorie 5; (Armstrong; Fitzgerald) 5; (Lodge, O.; Ostwald; van't Hoff; Schaw, W. N.) 6. — übersättigte (Potilitzin, A.) 690. — — verdünnte, kryoskopisches Verh. (Pickering, Sp. U.) 7.
Lösungs-mittel, Verteilung eines Stoffes zwischen zweien (Nernst, W.) 406.
— temperatur, kritische (Masson, O.) 104.
— tension (Masson, O.) 104.
— theorie, neue (Walker, J.) 833.
— wärme einiger Körper im Methyl-, Äthyl- u. Propylalkohol (Timofejew, W.) 108.

Lohbrühen, elektrolytische Klärung und Entfärbung, (Fölsing, A.) 48*. — Klärung u. Entfärbung (Fölsing, A.) 96*.
Luft, atmosphärische, Zus. (Leduc, A.) 588.
— Best. d. organ. Stoffe (Archarow, J.) 887. — Quecksilbergehalt in Spiegelbeleganstalten (Hilger u. v. Raumer) 484.
— prüfer, Wolpert'scher (Trautzsch, H.) 98.
— pumpe (Stuhl, M.) 516.
Lupeol (Likiernik, A.) 36. 758.
Lupine, gelbe, Zus. d. Samen (Schulze, E., Steiger, E. u. Maxwell, W.) 674. — Nährwert (Gabriel, S.) 205. — Entbittern (Gabriel, S.) 769. — Nutzbarmachung (Soltsien, P.) 825.
Luteo-nitrate, saure (Jörgensen, S. M.) 372.
— rhodiumsalze (Jörgensen, S. M.) 371.
Lutidinsäure (Heuser, A. u. Stöhr, C.) 866.
Lutidylalkin (Ladenburg, A. u. Adam, G.) 177.
Lymphbildung (Heidenhain, R.) 125.
Lymphe (Schulz, M. u. Weyl, Th.) 558.
Lysol (Raupenstrauch, G. A. u. Gerlach, V.) 135; (Lenz, W.) 765.

Macassaröl, echtes (Poleck) 311.
Magen, Erkrankungen (Stscherbakov, A. M.) 262. — d. Säuglings, Produktion v. Salzs. (Wohlmann, L.) 477.
— inhalt, Best. d. Salzs. (Boas, J.) 357. — Nachw. freier Salzs. (Meyer, A.) 498.
— saft, Analyse (Wagner, K. E.) 733. — Best. d. freien HCl (Jolles, A. F.) 219. 489; d. Peptone (Puritz, K. N.) 733.
— schleimhaut, chem. Prozesse (Liebermann, L.) 383.
— verdauung, Bildg. v. Proteosen u. Peptonen (Chittenden, R. H. u. Hartwell, J. A.) 666. — Einfl. d. Alkohols (Blumenau, E.) 763.
Magnesia, Dimorphismus (Rinne, F.) 676.
Magnesium, Cyanverbb. (Varet, R.) 246. — Einw. v. H_2O, u. mit CO_2 gesättigtem W. (Giorgis, G.) 247.
— bleijodid (Otto, R. u. Drewes, D.) 50.
— chlorid, wasserfreies, Darst. (Lyte, F. M. u. Tatters, J. G.) 240*.
— oxychlorid, Darst. (Lyte, F. M.) 399*.
— oxychlorid, wasserfreies, Darst. (Lyte, F. M. u. Tatters, J. G.) 240*.
Magnet-eisen, zinnhaltiges, vom Büchig (v. Sandberger, F.) 830.
— kieslagerstätten v. Sudbury (Peters jun., E. D.) 400°.
Magnetitkrystalle, gestreifte, aus Minneville (Kemp, J. F.) 141.
Mais, Anbau (Cserháti) 240°.
Maischen, Behandlung mit schwefligsaurem Kalk (Dams) 318; (Brauer, J. E.) 319.
Makassaröl (Thümmel, K. u. Kwasnik, W.) 16.
Malachit (Buchrucker, L.) 140.
Maleïnsäure, Umwandlung in Fumars. (Skraup, Z. H.) 194.
Malonamid (Ruhemann, S. u. Morrell, R. S.) 846.
Maltose, Best. in Bierwürze u. Bier (Elion, H.) 281; (Bau, A.) 92.
Malz, Einfl. d. Temperatur (Day, T. C.) 711. — stickstoffhaltige Bestandteile (Sykes, W. J.) 325.
— kaffee (Trillich, H.) 825.
— untersuchung, Methoden (Aubry, L.) 601.
— wein, Darst. (Sauer, F.) 736*.
Mamon (Arata, P. N.) 672.
Mangan, Best. in Eisen u. Stahl (Rubricius, H.) 281.
— ammoniumferrocyanür (Blum, L.) 225.
— erze, geringhaltige, Verwertung (Staaden, F.) 287*.
— oxydulsalz, Reaktion gewisser Öle (Crismer, L.) 504.
— tetrachlorid (Vernon, H. M.) 150.
Mangostin (Liechti, P. R.) 202. 711.
Mannan, Ggw. in Secale cornutum (Voswinkel, A.) 766.
Mannit, Verbb. mit d. sauren Molybdaten v. Ammoniak u. Natron (Gernez, D.) 295.
Margarine, Ausnutzung im Darm d. Menschen (Hultgren u. Landergreen) 477.
— optische Unters. (Ellinger, H. O. G.) 285.
Martinofen, basischer, mit Magnesiaausfütterung (Leo) 315.
Martinsquelle (v. Gümbel, C. W.) 566.
Martit aus d. Ilmengebirge (Jeremejew, P.) 828.
Massiv, krystallines, d. Mt. Pilat (Termier) 880.
Meeresgrundablagerungen (v. Gümbel, C. W.) 213.
Mehle, alte, Analyse (Balland, M. u. Planchon, V.) 396.
Melasse, Analyse (Babington, F. W.) 731.
— Best. d. spez. Gew. (Fritsch-Kreidl) 907. — Best. d. Invertzuckers (Baumann, J. u. Otto, P.) 729.
— schlempekohle, Handelsanalyse (Heyer, C.) 598.
Meldola's Blau, Kondensation mit Aminen (Schlarb, C. Ch.) 782.
Mercaptopropylphtalimid (Seitz, O.) 797.
Mercuriammonium, Verbb. (Balestra, E.) 916.
Mesaconsäure (Michael, A. u. Schulthess, O.) 114.
Mesityl-essigsäure (Dittrich, M. u. Meyer, V.) 622.
— glyoxylsäure (Dittrich, M. u. Meyer, V.) 622.
— methylketon (Dittrich, M. und Meyer, V.) 622.
Metachemie 518.
Metahemipinsäure (Rossin, O.) 930.
Metalle, elektrolytische Best. als Amalgame (Vortmann, G.) 773. — molekulare Ver-

änderungen (Le Chatelier, H.) 411. — Reaktionsgeschwindigkeiten mit Halogenen (Schükarew, A.) 412.
Metallkohlenoxydverbindungen(Wartha,V.) 338.
Metaxylylhydrazin, Einw. auf Acetessigester (Klauber, A.) 302.
Meteoreisen v. Welland (Davison,J.M.)570.
— studien (Cohen, E. u. Weinschenk, E.) 571. 882.
Meteorite, neue (Howell, E. E.) 216.
Methantrichinoil (Rhoussopoulos, O.) 432.
Methoxy-bernsteinsäuremethyläther (Purdie, T. u. Marshall, W.) 15.
— buttersäure(Purdie,T.u. Marshall,W.)16.
— butyramid (Purdie,T. u.Marshall,W.) 16.
— naphtophenazin (Kehrmann, F. u. Messinger, J.) 305.
— phenylphenylnaphtotriazin (Meldola, R. u. Forster, M. O.) 701.
— propionsäuremethyläther (Purdie, T. u. Marshall, W.) 16.
— succinamid (Purdie, T. u. Marshall, W.) 15.
Methyl-acetanilid, Krystallform (Otto,R.) 59.
— äthenyltricarbonsäureäther (Barthe, L.) 293.
— äthyl-amidoisoxazol (Hanriot) 18.
— — isoxazolon (Hanriot) 661.
— amido-benzamid (Zacharias, E.) 58.
— — benzoësäure (Zacharias, E.) 58.
— aminsulfocyanplatinat (Guareschi, J.) 620.
— anilidoäthylphtalimid (Newman, H. E.) 348.
— benzaldoximphenylcyanat (Goldschmidt, H. u. Kjellin, C.) 861.
— benzyl-amin (Hinsberg, O.) 751.
— — toluidin (Rabaut, Ch.) 623.
— butyläther (Henry, P.) 690.
— campher (Minguin, J.) 304.
— camphocarbonat d. Methyls u. Äthyls (Minguin, J.) 303.
— carbazokridin (Bizzarri, D.) 755.
— chinolin (v. Miller, W.) 306.
— coniin (Passon, M.) 118.
— cyanbernsteinsäuremethyläther (Barthe, L.) 293.
— diphenylhydrochinoxalin (Fischer, O. u. Busch, M.) 818.
— dipyridyl (Heuser, A. u. Stöhr, C.) 865.
— — carbonsäure (Heuser, A. u. Stöhr, C.) 865.
— — fisetin (Herzig, J.) 307.
— fisetol-äthyläther (Herzig, J.) 307.
— — methyläther (Herzig, J.) 307.
— furfurylthioharnstoff (Deutzmann, A.) 295.
— homopiperidinsäure (Aschan, W.) 431.
— hydro-bergaptensäure (Pomeranz, C.) 869.
— — hydrastinin (Freund, M. u. Dormeyer, C.) 758.
Methyl-imidothiazolin (Näf, E.) 700.
— indol, Einw. v. Methyljodid (Zatti, C. u. Ferratini, A.) 935.
— itakonsäure (Bischoff, C. A.) 528.
— methyltetrahydrochinimidazol (Bamberger, E. u. Wulz, P.) 543.
— naphtylthiocarbamid (Sommerfeld, P.) 426.
— nitrosocyanacetat (Muller, P. Th.) 293.
— oktohydronaphtochinolin (Bamberger, E. u. Stettenheimer, L.) 433.
— oxybernsteinsäure (Michael, A. u. Tissot, G.) 845.
— oxychinazolin (Zacharias, E.) 57.
— phenacetin, Darst. (Farbenfabriken vorm. F. Bayer u. Co.) 510*.
— phenanthridine (Pictet, A. u. Erlich, S.) 940.
— phenanthrolin (Nölting, E. u. Trautmann, E.) 942.
— phenylbenzylthiocarbamid (Dixon, A. E.) 23.
— phenyl-carbaminsäurekresylester (Lellmann, E. u. Benz, E.) 376.
— — carbaminsäurephenylester (Bellmann, E. u. Benz, E.) 376.
— — harnstoff (Lellmann, E. u. Benz, E.) 376.
— — hydrazonphtalaldehydsäure (Allendorff, O.) 425.
— — toluylamid (Lellmann, E. u. Benz, E.) 377.
— — xyloylamid (Lellmann, E. u. Benz, E.) 377.
— pipekolylalkin (Ladenburg, A.) 174.
— piperidon (Aschan, W.) 431.
— podophylloquercetin (Kürsten, R.) 137.
— pyridylketon (Engler, C. u. Rosumoff, P.) 812.
— rosindulon (Kehrmann, F. u. Messinger, J.) 305.
— salicylalcampher (Haller, A.) 350.
— salicyl aldehyd, Thioderivv. (Baumann, E. u. Fromm, E.) 26.
— — säuremethylester (Hähle, H.) 346.
— saligenylcampher (Haller, A.) 350.
— strychnin (Tafel, J.) 629.
— thiazolinhydrazin (Näf, E.) 700.
— thioharnstoff (Salkowski, H.) 753.
— toluid (Bamberger, E. u. Wulz, P.) 536.
— toluidin (Bamberger, E. u. Wulz, P.) 535.
— — azobenzolsulfosäure (Bamberger, E. u. Wulz, P.) 535.
— xylidin (Menton, K.) 467.
Methylen-harnstoff (v. Hemmelmayr, F.) 297.
— thioharnstoff (v. Hemmelmayr, F.) 297.
Micrococcus gelatinogenus (Bräutigam, W.) 549.
Mikroben, Best. d. Zahl in d. Luft (Lucas, E. W.) 551. — aus blennorrhöischem Eiter (Hugounenq u. Eraud) 550. — d. Mundhöhle (Podbielsky, A.) 185. —

Stoffwechsel (Arnaud, A. u. Charrin, A.) 83.
Mikro-chemische Reaktion d. eosinophilen Zellen (Weiss, J.) 886.
— cidin (Berlioz) 132.
— klinstruktur (Rinne, F.) 676.
— kokkus d. bittern Milch (Conn, H. W.) 35.
— reaktionen d. Minerale (Lemberg, J.) 361.
Milch, Abhängigkeit d. Fettgehaltes v. d. Fütterung (Petersen, C.) 47. — Analyse (Béchamp) 507. — Anwesenheit v. Dextrin (Béchamp) 507. — Ausschüttelungsapp. zur Fettbest. (Molinari, E.) 495. — Best. d. Fettes (Shutt, F. T.) 281; Best. d. Luft (Phillips, H. J.) 588. — Beurteilung (Plaut, H. C.) 891. — Citronensäuregehalt (Scheibe, A.) 258. (Henkel, Th.) 259. — eingedickte 269. — Ernährungsfähigkeit (Niederstadt, B. C.) 393. — Ersatzpräparate (Niederstadt, B. C.) 481. — Extraktivstoffe (Béchamp) 731. — Fälschung, Formeln zur Beurteilung (Günther, T.) 603. — Fett u. Trockensubstanz (Siedel, J.) 208. — Gerinnen durch Säure beim Kochen (Thörner, W.) 482. — peptonisierte, Zus. u. Wrkg. (Horton-Smith, P.) 668. — Prüfung (Schmidt, E.) 777; auf elektrischem Wege (Dohrmann) 599. — schleimige 270. — sterilisierte (Gerber, N.) 480; Wert für d. Versorgung grofser Städte (K., O.) 393. — Sterilisierung (Soxhlet) 483; (Hueppe, F.) 722. — tuberkulose (Bang) 483. — Unsicherheit d. Stallprobe (Macfarlane, Th.) 599. — vegetabile (Niederstadt, B. C.) 481. — Veränderungen bei Milchfehlern d. Rindviehes (Hess, Schafer u. Bondzynski) 482. — Verteilung der Bakterien (Scheurlen) 581.
— analyse, fettfreies Papier (Vieth, P.) 506.
— champagner (Kühn) 269.
— fett, Best. (Nilson, L. F.) 186; (Eckenroth, H.) 731; mittels d. Demichel'schen App. (Weinwurm, S.) 509; in saurer Milch (Ekenberg, M.) 731.
— kühe, Fütterungsverss. (Goessmann, C. A.) 208.
— präservative (Stokes, A. W.) 397.
— säure, Bildg. in d. Organen bei gestörter Zirkulation u. bei d. Blausäurevergiftung (Zillessen, H.) 43. — Bildg. im Organismus bei Sauerstoffmangel (Araki, T.) 668.
— inaktive, Zers. durch Schimmelpilze (Linossier, G.) 293.
— — gärung (Mayer, A.) 352.
— schokolade (Gerber, N.) 480.
— sterilisator (Neuhaus, Gronwald u. Öhlmann) 271.
— sterilisierungsapparat (W.) 479.
Milch, wirtschaftliches Institut zu Proskau (Klein, J.) 826.
Milz, Funktion bei Infektionskrankheiten (Bardach, J.) 718.
— brand-bacillen, Einfl. d. Dämpfe v. ätherischen Ölen (Omelschenko, Th.) 438.
— — impfung (Metschnikoff, O.) 718.
Minerale, mikrochemische Unters. (Lemberg, J.) 361.
Mineralien d. Erzlagerstätten v. Leogang (Buchrucker, L.) 138. — d. Hohlräume d. Rhyoliths v. Glade Creek (Iddings, J. P. u. Penfield, S. L.) 397. — aus d. niederländischen Erzrevieren (Kosmann, B.) 360. in d. nördl. Gebieten von Neu-Südwales (Porter, D. A.) 874. — aus Westindien (Kloos, J. H.) 879.
Mineralöl, Verh. gg. Schwefels. (Soltsien, P.) 889.
Mineralogie v. Maryland (Williams, G. H.) 875. — Rufslands (v. Kokscharow, N.) 828. — vesuvische (Scacchi, E.) 875.
Mineral-phosphate, Behandlung (Mond, L.) 368*.
— quellen Steiermarks (Reibenschuh, A. F.) 83.
— schmieröle, künstl. (Krämer, G. u. Spilker, A.) 900.
— sulfide, Entstehungsart (Chuard, E.) 415.
— synthetische Verss. (Lorenz, R.) 75.
— wässer v. Bormio (v. Gümbel, C. W.) 566. — v. Griesbach (Rupp, G.) 569. — d. Quelle v. Sclafani (Paternò, E.) 570. — d. Umgegend v. Rennes (Willm, E.) 569. — Unters. (Garrigou) 216. — von Costalta (Devarda, A.) 365.
— wasser d. Friedrichsquelle (v. John, C.) 881. — vom Gaisberg (v. John, C.) 682.
Mischkrystalle, Bildg. (Behrens, H.) 612.
Mischung zum Ausfrischen von Fässern (Sinclair, W. u. Mackay, M.) 95*.
Mittelmeer, östliches (Natterer, K.) 570.
Möhrensorten (Versuchsstation Danzig) 492.
Molekulardispersion (Gladstone, J. H.) 2. 243.
Molekulare Verbb. (Vignon L.) 937.
Molekulargewicht, Best. (v. Türin, V.) 411; beim kritischen Punkte (Guye, Ph. A.) 411. — nach der Siedemethode (Beckmann, E.) 410. — einiger Metalle, Best. (Meyer, G.) 102.
Molekular-gewichte v. Fll., Ermittelung aus ihren Siedepunkten (Vernon, H. M.) 518.
— koeffizient (Müller, C.) 106.
— refraktion (Gladstone, J. H.) 2. 243.
— volum, Berechnung (Hinrichs, G.) 836.
— wertigkeit (Müller, C.) 106.
Molybdän-methode, Vergleichung mit der Citratmethode (Verband landwirtsch. Versuchsstationen im deutschen Reiche) 724.
— säure, Einw. v. H_2O_2 (Cammerer, J. B.) 504.

Mono-aluminiumphosphat (Stoklasa, J.) 767.
— carbonylketone, gemischte, d. aliphatischen Reihe, Oxydation (Wagner, G.) 848.
— ferriphosphat (Stoklasa, J.) 767.
Moorbäder (Loimann, G.) 557.
Morphin, Darmwrkg. (Spitzer, W.) 478. — optische Best. (Lambert, A.) 223. — violetter Farbstoff (Cazeneuve, P.) 201.
Morrenin (Arata, P. u. Gelzer, C.) 274.
Morrenol (Arata, P. u. Gelzer, C.) 274.
Moschus, künstl. (Baur, A.) 800. — Verfälschung (Semenow, A. M. 670.
— pilz (v. Lagerheim, G.) 35.
Most, Gärung (Ravizza, F.) 320. — Gärung in geschlossenen od. in offenen Behältern (Passerini, N.) 320.
Muconsäure (Ruhemann, S. u. Dufton, S. F.) 845.
Muskel, Nachweis der sauern Reaktion (Landsberger, R.) 951.
— arbeit, ermüdende, Wrkg. auf den respiratorischen Stoffwechsel (Löwy, A.) 389.
— kraft, Quelle (Pflüger, E.) 636.
— thätigkeit, Einw. auf d. Stoffverbrauch d. Menschen (Katzenstein, G.) 388.
Mutterkorn, Ggw. v. Mannan (Voswinkel, A.) 766.
Mycoderma vini, Einfl. auf d. Zus. d. Weines (Schaffer, F.) 254.
Myosin-globulin (Osborne, Th. B.) 434.
— peptone (Chittenden, R. H. u. Goodwin, R.) 950.

Nähr-gelatine, Bereitung (Schultz, N. K.) 585.
— salzextrakt (Niederstadt, B. C.) 482.
— stoffverbrauch d. Tiere (Vogel, J. H.) 47.
— substrate (Schultz, N. K.) 585.
Nahrung, eiweifsarme (Munk, J.) 381; (Rosenstein, Th.) 476.
Nahrungs-bestandteile, Wärmewert (Stohmann, F. u. Langbein, H.) 837.
— mittel, Färben (Tschirch, A.) 721. — Unters. (König, G.) 94. 230. 282. 598.
Naphtalin, Konst. (Ciamician, G.) 168. — Verb. mit Campher (Girard, J.) 671.
— dihydrür (Bamberger, E. u. Lodter, W.) 169.
— farbstoff, roter basischer, Sulfoss. (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 904*.
Naphtalloxazin (Kühling, O.) 428.
Naphtazinoxycarbonsäure (Kühling, O.) 428.
Naphto-chinaldin, Oktohydrüre (Bamberger, E. u. Strasser, L.) 817.
— chinolin (Bamberger, E. u. Stettenheimer, L.) 433. — Oktohydrüre (Bamberger, E. u. Müller, R.) 816. — Tetrahydrüre (Bamberger, E. u. Müller, R.) 815.
— chinon, Konst. d. Hydrazone (Nölting, E. u. Grandmougin, E.) 169.
Naphtochinonhydrazone (Nölting, E. und Grandmougin, E.) 169.
Naphtoësäuren (Ekstrand, A. G.) 62. — Hydrierungsstufen (v. Sowinski, W.) 430.
Naphtol, Azoverbb. (Nölting, E. u. Grandmougin, E.) 169. — Bromderivv. (Armstrong, H. E. u. Rossiter, E. C.) 198. — Umlagerungen bei der Bildg. d. Disazoverbb. (Nölting, E. u. Grandmougin, E.) 169.
— äthyläther, Nitroderivv. (Heermann, P.) 628.
— derivate, Einw. v. Salpeters. (Armstrong, H. E. u. Rossiter, E. C.) 199.
— monosulfosäure (Badische Anilin- und Sodafabrik) 872*.
— sulfamidsulfosäuren, Darst. (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 856*.
— sultondisulfosäure, Darst. (Koch, H.) 335*.
Naphtole, Verbb. mit Antipyrin (Patein, G.) 275.
Naphtosultonsulfosäure, neue (Badische Anilin- und Sodafabrik) 510*.
Naphtyl-acetallylthioharnstoff (Sommerfeld, P.) 426.
— acetylen (Leroy, A. J.) 937.
— amidoäthylphtalimid (Newmann, H. E.) 348.
amin, Azoderivv. (Meldola, R. u. Hughes, F.) 64. — Mono- u. Disulfos. (Chemische Fabrik Grünau, Landshoff & Meyer) 366*.
— — sulfocyanplatinat (Guareschi, J.) 621.
— imidazol (Sommerfeld, P.) 426.
— — ylmerkaptan (Sommerfeld, P.) 426.
— phenylketon, Siedepunkt, Schweitzer, R.) 655.
— thiohydantoin (Sommerfeld, P.) 426.
Naphtylendiaminmonosulfosäure, neue (Dawson, J. u. Hirsch, R.) 399*.
Nasenkonkremente (Berlioz, A.) 70.
Natrium (Rosenfeld, M.) 149. — Darst. durch Elektrolyse (Grabau, L.) 96*.
— alkoholate, Oxydation durch d. Sauerstoff d. Luft (v. Hemmelmayr, F.) 154.
— carbonat, Löslichkeit in Kochsalzlsgg. (Reich, K.) 915.
— dicarbonat, Darst. (Leith, J.) 367*. — Löslichkeit in Kochsalzlsgg. (Reich, K.) 915.
— dichromat (Wyrouboff, G.) 145.
— hypophosphit, Anw. bei d. Sandmeyer'schen Reaktion (Angeli, A.) 934.
— orthooxymonosulfovanadat (Krüss, G. u. Ohnmais, K.) 53.
— propionat, thermische Angaben (Massol, G.) 13.
Natron, Fabrikation (Ellershausen, F.) 399*.
Nelkenöl, Prüfung u. Wertbest. (Thoms, H.) 894.
Neodymoxyd, Emissionsspektrum (Haitinger, L.) 791.
Nephelin-basalt v. Oberleinleiter (Leppla, A. u. Schwager, A.) 830.

Nephelindolerit in der Umgebung des Schreckensteines (Hibsch, J. E.) 682.
Nephrit (Clarke, F. W. u. Merrill, G. P.) 873. — dritter Fund in Steiermark (Berwerth, F.) 828.
Nephritis, Stickstoffaufnahme u. -ausscheidung (Müller, P.) 262.
Nesquehonit (Friedel, C.) 78.
Neutralisation v. Säuren u. Basen (Berthelot, D.) 689.
— wärmen (Arrhenius, S.) 908.
Newtonit (Brackett, R. N. u. Williams, J. F.) 561.
Nickel, Best. (Krauss, C.) 224. — Flüchtigkeit unter d. Einflusse v. HCl (Schützenberger, P.) 417. — elektrolytische Trennung (Smith, E. F. u. Muhr, F.) 497. — Transport durch Kohlenoxydgas (Garnier, J.) 416.
— blüte (Buchrucker, L.) 140.
— carbonyl (Berthelot) 250; (Mond, L.) 613. — physiologische Wrkg. (Mac Kendrick, J. G. u. Snodgrass, W.) 479.
— tetracarbonyl (Mond, L. u. Nasini, R.) 151.
Niederschläge, leicht oxydierbare, Auswaschen (Forret, J. A.) 773.
Nierenparenchym, chem. Verhalten (Liebermann, L.) 384.
Nitrate, Best. (Mac Gowan, M.) 86. 499; (Kehler, L. F.; Harrow, G.) 278; im W. (Hazen, A. u. Clark, H. W.) 499. 889. — d. Handels, Analyse (de Negri, G.) 499.
Nitrifikation (Leone, T. u. Magnanini, O.; Warington, R.) 202; (Winogradsky, S.; Warington, R.) 491; (Pichard, P.) 492.
Nitrile, Einw. v. Borfluorid (Patein, G.) 421.
Nitrite, Oxydation während d. Nitrifikation (Winogradsky, S.) 491. — d. Paraffinreihe, physiologische Wrkg. (Cash, J. T. u. Dunstan, W. R.) 555.
Nitro-azochlorphenylhydrazin (Willgerodt, C. u. Böhm, A.) 58.
— benzaldoxim (Behrend, R. u. König, E.) 460. — isomere (Goldschmidt, H und Kjellin, C.) 807.
— benzol als Insekten tötendes Mittel (Papasogli, G.) 606. — physiologische Wrkg. (Gibbs, W. u. Reichert, E. T.) 127.
— — azonaphtol (Meldola, R. u. Hughes, F.) 64.
— benzole, Bildungs- und Verbrennungswärme (Berthelot u. Matignon) 520.
— benzyl-benzylhydroxylamin (Behrend, R. u. König, E.) 119.
— — isobenzaldoxim (Behrend, R.) 807.
— — nitrit (Behrend, R. u. König, E.) 460.
— derivate, Darst. (Armstrong, H. E. und Rossiter, E. C.) 200.
— furfurylamin (Deutzmann, A.) 296.
— halogenhydrazoverbindungen (Willgerodt, C. u. Ellon, L.) 375.
Nitro-methan, physiologische Wrkg. (Gibbs, W. u. Reichert, E. T.) 390.
— monas (Löw, O.) 549.
— naphtylamin, Darst. (Lange, M.) 904*; (Hirsch, R.) 511*.
— — sulfosäure, Darst. (Immerheiser, C.) 448*.
— nitrosoazochlorphenylhydrazin (Willgerodt, C. u. Böhm, A.) 58.
— phenol, physiologische Wrkg. (Gibbs, W. u. Reichert, E. T.) 126.
— phenyl-ditetrahydrochinaldylmethan (v. Miller, W. u. Plöschl, J.) 175.
— — indazolcarbonsäure, Einw. v. Zinnchlorür (Schulhöfer, L.) 660.
— — phenylnaphtotriazin (Meldola, R. u. Forster, M. O.) 701.
— prussidnatrium, physiologische Wrkg. (Gibbs, W. u. Reichert, E. T.) 390.
— sulfobenzoësäure (Hausser) 926.
— toluol (Streng, F.) 297.
— toluylsäuren, Nitrierung (Claus, A. und Joachim, J.) 927.
Nitro-äthylen, physiologische Wrkg. (Gibbs, W. u. Reichert, E. T.) 390.
— äthylxylidin (Menton, K.) 468.
— basen (Böddinghaus, W.) 466; (Koll, A; Menton, K.) 467.
— benzyl-anilin (Böddinghaus, W.) 466.
— — hydroxylamin (Behrend, R. u. König, E.) 460.
— — toluidin (Böddinghaus, W.) 466. 467.
— cyanessigsäureäther (Müller, P. Th.) 292.
— halogenazoverbindungen (Willgerodt, C. u. Ellon, L.) 375.
— imidothiazolin (Näf, E.) 700.
— indol, Molekulargewicht (Zatti, C. und Ferratini) 61.
— methyl-imidothiazolin (Näf, E.) 700.
— — xylidin (Menton, K.) 467.
— sonitroanthron (Perkin, A. G.) 540.
— — phenylbenzylnitrosamin (Böddinghaus, W.) 466.
Nitrosyl-chlorid, Einw. auf Metalle (Sudborough, J. J.) 524; auf ungesättigte C-Verbb. (Sudborough, J. J.) 794.
Nomenklatur v. organ. Verbb., welche zwei unter sich gebundene Stickstoffatome enthalten (Curtius, Th.) 341.
Normalgewichtssatz (Gawalowski, A.) 97.
Normetahemipinsäure (Rossin, O.) 931.

Objektträger, Reinigung (Knauer, F.) 589.
Obsidianklippe (Iddings, J. P.) 876.
Öl, flüchtiges, von Aristolochia reticulata (Peacock, J. C.) 379.
Ölbad, verbessertes, für Färbereilaboratorien (Whiteley, R. L.) 327.
Öle, Abwägen (Hefelmann, R.) 495. — ätherische (Wallach, O.) 166. 627; Nachw. v. Terpentinöl, Fettkörper und Harzen (Crismer, L.) 508; Prüfung (Hirschsohn,

E.) 590. 777. — Destillation, Verbesserungen (Dewar, J. u. Redwood, B.) 398*. — fette, Gewichtsveränderungen beim Stehen an der Luft (Kissling, R.) 444; Unters. (Sittig, K.) 894. — Flüssigkeitsgrad (Bender) 574. — Nachw. v. Thran (Schweissinger, O.) 229. — trocknende, Oxydation (Livache, A.) 530. — Vorrichtung zum Abwägen (Mangold, C.) 186.
Ölsäure, Einw. v. NOCl (Sudborough, J. J.) 794.
Ofenheizung (v. Esmarch, E.) 265.
Okto-hydro-amidonaphtochinolin (Bamberger, E. u. Stettenheimer, L.) 433.
— — naphtochinolin, aromatisches (Bamberger, E. u. Stettenheimer, L.) 433.
— — — azobenzolsulfosäure (Bamberger, E. u. Stettenheimer, L.) 433.
— naphtencarbonsäure (Aschan, O.) 865.
Oleorefraktometer (Lobry de Bruyn, C. A. u. Leent, F. H.) 732. — Beobachtungsfunde (Depaire) 230.
Oleum Cacao (Dieterich, E.) 132. — Olivarum (Dieterich, E.) 132. — Stapidis agriae (Dieterich, E.) 132. — Strophanthi (Dieterich, E.) 132.
Olivenöl, Nachw. d. Reinheit (Paparelli, L.) 594. — Reaktionen (de Negri, G. und Fabris, G.) 87. — Unters. auf Erdnufsöl (Holde) 601.
Olivinfels v. Habendorf (Dathe, E.) 364.
Opiansäure (Goldschmiedt, G.) 930.
— äthylester, Einw. v. Cyankalium (Goldschmiedt, G. u. Egger, L.) 299.
Opium, chem. Beschaffenheit (Dohme, A.) 310. — Darmwrkg. (Spitzer, W.) 478. — Prüfung (Dohme, A.) 310.
Optische Chemie (Nasini, R.) 1.
Orangit (Hidden, W. E.) 78.
Orcin, symmetrisches, Methylierung (Kraus, A.) 298.
Ortsbestimmungen, absolute (Claus, A.) 122.
Osmiamate (Joly, A.) 252.
Osmiamsäure (Joly, A.) 252.
Osmium (Joly, A.) 252.
Ostgothenquelle (v. Gümbel, C. W.) 566.
Oxäthyl-anamonoacetylamidochinolin (Vis, G. N.) 490.
— anilin (Otto, P.) 342.
— naphtylamin (Otto, P.) 342.
Oxalsäure, Entstehung in Kulturen v. Aspergillus niger (Wehmer, K.) 474. — Entstehung u. physiologische Bedeutung im Stoffwechsel einiger Pilze (Wehmer, K.) 476. — Zers. durch Licht- u. Stoffwechselwrkg. (Wehmer, C.) 665.
Oxalursäure (Matignon, W. C.) 462.
Oxamid, physiologische Wrkg. (Gibbs, W. u. Reichert, E. T.) 127.
Oxime, Isomerie (Minunni, G.) 861. — einiger Ketonss. (Garelli, F.) 859. — Struktur (Claus, A.) 861.
Oxin (Rousseau) 393.
Oxy-akridine (Besthorn, E. u. Curtman, W.) 536.
— akridylbenzoësäure (Besthorn, E. u. Curtman, W.) 537.
— alizarinblau (Schmidt, R. E. u. Gattermann, L.) 351; (Gräbe, C. u. Philips, A.) 432.
— — monosulfosäure (Schmidt, R. E. und Gattermann, L.) 351.
— azo-farbstoffe (Zibell, J. D.) 56; (v. Kostanecki, St. u. Zibell, J. D.) 162.
— — körper (Goldschmidt, H. und Brubacher, R.) 427.
— benzoësäure (Limpricht, H.) 60. — Chlorhydrinester (Göttig, Ch.) 747.
— — äther, nitrierte, Einw. v. Ammoniak u. Methylamin (Thieme, P.) 27.
— cellulose (Cross, C. F. u. Bevan, E. J.) 620.
— chinolin, Halogenalkylate (Claus, A. u. Howitz, H.) 65. — Einw. v. Chlor (Zincke, Th. u. Müller, H.) 814.
— — äthylbromid (Claus, A. und Howitz, H.) 66.
— — äthylhydroxyd (Claus, A. u. Howitz, H.) 66.
— — benzylchlorid (Claus, A. u. Howitz, H.) 66.
— — benzyloxydhydrat (Claus, A. u. Howitz, H.) 66.
— — chlormethylat (Claus, A. u. Howitz, H.) 66.
— — methyl-betaïn (Claus, A. u. Howitz, H.) 66.
— — — oxydhydrat (Claus, A. u. Howitz, H.) 66.
— — — sulfat (Claus, A. u. Howitz, H.) 66.
— chinone (Kowalski) 377.
— chinoxalincarbonsäure (Kühling, O.) 428.
— chlormethyläther, Darst. (Mercklin & Lösekann) 664*.
— diamidotriphenyl, alkyliertes (Hirsch, R.) 920*.
— diphenyl, Darst. (Dawson, J. u. Hirsch, R.) 400*. 664*.
— — propionsäure (Liebermann, C. und Hartmann, A.) 810.
— fisetin (Herzig, J.) 307.
— isophtalsäure (Hähle, H.) 346.
— ketone, aromatische (Crépieux, P.) 377.
— methyl-akridin (Besthorn, E. und Curtmann, W.) 537.
— — phenyloximidoessigsäure, Oxim (Garelli, F.) 860.
— naphoësäure, Disulfos. (Seidler, P.) 366*.
— phenanthridin (Pictet, A. u. Ankersmit, H. J.) 940.
— phenylakridin (Besthorn, E. u. Curtmann, W.) 537.
— säuren, Spaltungsprodd. (v. Pechmann, H.) 691.
— stearinsäure (Hell, C. u. Sadomsky, J.) 421.

Oxy-terephtalsäure (Hähle, H.) 347.
— tetrinsäure (Walden, P.) 343.
— toluchinolin (Nölting E. u. Trautmann, E.) 942.
— toluxanthone (Nessler, B.) 61.
— xanthone, Synthesen (Nessler, B.) 61; (v. Kostanecki, St. u. Nessler, B.) 160.
Oxydationen im Tierkörper (Klingenberg, K.) 39.
Oxyde, Umsetzung mit Halogenverbb. d. Alkalien (Bersch, W.) 834.
Ozon (Fröhlich, O.) 523. — Darst. (Lübbert, A.) 787. — Einw. auf W. u. alkoholische Getränke 272. — physiologische u. therapeutische Wrkg. (Labbé, D. u. Oudin) 555.
— öl (Graf & Co.) 192*.

Palladium, elektrolytische Best. (Smith, E. F. u. Keller, H. F.) 85; Trennung (Smith, E. F. u. Muhr, F.) 497.
Pankreas-saft, fettspaltende Eigenschaften (Rachford, B. K.) 388.
— sekret, menschliches (Zawadsky) 268.
Pannasäure (Kürsten, R.) 276.
Pantherschwamm (Opitz, E.) 256.
Papaveraceenalkaloide (Schmidt, E.) 703.
Papayasaft (Arata, P. N.) 672.
Papier, animalische Leimung (Wunder, J.), 443.
Parabansäure (Matignon, W. C.) 462.
Paraffine, Siedepunkte u. Schmelztemperaturen (Hinrichs, G.) 100.
Paraffinreihe, Nitroverbb. (Dunstan, W. R. u. Dymond, T. S.) 14. 292.
Parahämoglobin (Kobert) 381.
Paraldehyd, Konst. (Brühl, J. W.) 17.
Paraschleimsäure, sogen. (Fischer, E.) 295.
Paratropin (Ladenburg, A.) 174.
Parfüm, Extraktion mit Hilfe v. Vaseline 487.
Patina, schwarze, rostschützende (Haswell, A. G.) 447*.
Pektinsubstanzen (Garros, F.) 577; (Herzfeld, A.) 618.
Penta-erythrit (Tollens, B. u. Wigand, P.) 651.
— decylakridin (Volpi, A.) 938.
Pentallylcarbindimethylamin (Merling, G.) 706.
Pentinsäure (Walden, P.) 343.
Pentosen, Best. (Stone, W. E.) 892.
Peonol, Synthese (Tahara, Y.) 426.
Peprochondrin (Schmiedeberg, O.) 123.
Pepton, Nachw. (Devoto, L.) 92.
— bakterium (Beyerinck) 549.
Peptone, Best. im Magensafte (Puritz, K. N.) 733. — Bild. bei d. Magenverdauung (Chittenden, R. H. u. Hartwell, J. A.) 666.
Peptonurie bei Masern (Köttnitz, A.) 385; (Löb, M.) 557.
Peptotoxin Brieger's (Salkowski, E.) 260.
Periklas, künstl. (Otto, R. u. Kloos, J. H.) 75.
Peronospora Schachlii, Vernichtung (Girard, A.) 492.
Persulfate (Marshall, H.) 840.
Petroleumäther (Evers, F. & Co.) 131.
Pfeffer, gemahlener, Beurteilung (Trillich, H.) 779.
— minzöl, Best. d. Qualität (Andres, H.) 595.
Pferdeharn, Phosphorsäuregehalt (Liebermann, L.) 386.
Pflanze, Verh. d. atmosphärischen Niederschläge (Wollny, E.) 203.
Pflanzen, Entwickelung v. Sauerstoff bei niederen Temperaturen (Jumelle, H.) 256.
— faser, Einw. v. Salpeters. (Cross, C. F. u. Bevan, E. J.) 619.
— öle, Nachw. v. Thranen (Schweissinger, O.) 229.
— teile, Konservierung (Sauer, J.) 640*.
Phagocytentheorie (Roux) 719.
Phagocytose (Roux) 720.
Pharmakolith (Buchrucker, L.) 140.
Phaseolus vulgaris, Samenschalen (Likiernik, A.) 36.
Phenacetin (Autenrieth, W. u. Hinsberg, O.) 699. — Prüfung (Scholvien, L.) 134.
— carbonsäuren (Schmidt) 766.
— sulfosäure (Schmidt) 766.
Phenäthenylamidin (Lossen, W.) 750.
Phenanthren (Vignon, L.) 937.
— chinon (Pictet, A. u. Ankersmit, H. J.) 939.
Phenanthridin (Pictet, A. u. Ankersmit, H. J.) 939.
— throlinbasen (Schiff, H.) 471.
Phenerythen (Fabini, E.) 463.
Phenetidin, Oxydationsprodd. (Kinzel, W.) 578.
Phenocollum hydrochloricum (Hertel) 133.
Phenokoll (Majert, W.) 133; (Schmidt) 766.
Phenol, Best. (Carré, L.) 594. — molekulare Erniedrigung (Juillard, P. u. Curchod) 657.
— äther, Darst. (Dawson, J. u. Hirsch, R.) 400*.
— diammonium (Curtius, Th. u. Thun, K.) 626.
— dicarbonsäureester, Darst. (v. Heyden, Nachf., F.) 448*.
— dicarbonsäuren, Darst. (Hähle, H.) 346.
Phenole, Einw. v. Epichlorhydrin (Lindeman, Th.) 345; d. Formaldehyds (Kleeberg, W.) 463; v. Hydrazinhydrat (Curtius, Th. u. Thun, K.) 625; v. Phenylhydrazin (Seyewetz, A.) 538; v. Phtalylchlorid (Meyer, R.) 812.
Phenoxy-akrylsäuren, optischaktive (Erlenmeyer jun., E.) 804.
— buttersäure (Lohmann, J.) 805.
— butyronitril (Lohmann, J.) 805.

Phenoxy-propylamin (Lohmann, J.) 804.
— propyl-anilin (Lohmann, J.) 805.
— — benzamid (Lohmann, J.) 804.
— — cyanid (Lohmann, J.) 805.
— — harnstoff (Lohmann, J.) 805.
— — phtalimid (Lohmann, J.) 804.
Phenyl-äther, Darst. (Hirsch, R.) 664*.
— äthyloxyisophtalsäureester (Hähle, H.) 347.
— amidoäthylidenglutarsäureäther (Emery, W. O.) 112.
— amylharnstoff (Freund, M. u. Lange, F.) 526.
— azocarbonsäureester (Heller, G.) 469.
— azonaphtolcarbonsäure (Nölting, E. u. Grandmougin, G.) 169.
—'azotetrahydronaphtochinolin (Bamberger, E. u. Stettenheimer, L.) 433.
— benzenylamin (Lossen, W.) 749.
— benzimidoäther (Lossen, W.) 749.
— benzoësäure (Pictet, A. u. Ankersmit, H. J.) 940.
— benzophenon, Derivv. (Koller, G.) 934.
— benzoylessigsäure (Beckmann, E. und Paul, Th.) 932.
— brommilchsäuren, optisch aktive (Erlenmeyer jun., E.) 804.
— carbazinsäure-äthylester (Heller, G.) 469.
— — methylester (Heller, G.) 469.
— coniin (Lellmann, E. u. Just, R.) 378.
— cyanamid (v. d. Kall, H.) 462.
— dipiperidyl (Lellmann, E. und Just, R.) 378.
— essigester (Zelinsky, N. und Buchstab, L.) 299.
— fenchylamin (Wallach, O.) 167.
— furfuryl-harnstoff (Deutzmann, A.) 295.
— — thioharnstoff (Deutzmann, A.) 295.
— guanazol (Pellizzari, G.) 157.
— hydrazidoessigsäure, asymmetrische (Reissert, A. u. Kayser, W.) 59.
— hydrazin, Einw. von Kohlenoxysulfid (Heller, G.) 468; auf Phenole (Seyewetz, A.) 538. — physiologische Wrkg. (Gibbs, W. u. Reichert, E. T.) 126.
— — chlorhydrat (Pellizzari, G.) 157.
— — derivate, Darst. (Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning) 48*.
— hydrazonacetakrylsäure (Wolff, L.) 653.
— hydrocumarin (Liebermann, C. u. Hartmann, A.) 810.
— imidothiazolin (Näf, E.) 700.
— isophtalsäure (Döbner, O.) 161.
— methakrylsäure, Nitrierung (Erdmann, H.) 753.
— methyl-äthylpyrazol, Chloroplatinat (Balbiano, L.) 531.
— — bernsteinsäure (Zelinsky, N. u. Buchstab, L.) 299.
— — bernsteinsäuren, stereoisomere (Zelinsky, N. u. Buchstab L.) 299.
— — carbinol (Beckmann, E. u. Paul, Th.) 932.
Phenyl-methyl piperidin (Lellmann, E. u. Just, R.) 378.
— — pyrazol, Chloroplatinate (Andreocci, A.) 922.
— — pyrazolcarbonsäure (Claisen, L. u. Roosen, P.) 171.
— — pyridazon (Wolff, L.) 653.
— naphtyl-carbazol, Siedepunkt (Schweitzer, R.) 655.
— — carbinol (Beckmann, E. u. Paul, Th.) 932.
— — keton (Beckmann, E. u. Paul, Th.) 932.
— — pinakolin (Beckmann, E. u. Paul Th.) 932.
— — pinakon (Beckmann, E. u. Paul, Th.) 932.
— semicarbazid (Sommerfeld, P.) 426.
— nitroäthylen (Erdmann, H.) 753.
— nitrophenylnaphtotriazin (Meldola, R. u. Forster, M. O.) 701.
— nitrosoimidothiazolin (Näf, E.) 700.
— oxyharnstoff (v. d. Kall, H.) 462.
— oxyhydrocumarin (Liebermann, C. und Hartmann, A.) 810.
— oxythioharnstoff (v. d. Kall, H.) 462.
— phenylenguanidin (Keller, A.) 805.
— piperidin (Lellmann, E. u. Just R.) 377.
— pyrazol, Chloroplatinat (Balbiano, L.) 531.
— semisulfocarbazinsäure (Heller, G.) 468.
— sulfonpropylalkohol (Otto, R.) 165.
— thiocarbimid, Einw. auf Essigs. (Werner, E. A.) 23. 375; (Cain, J. C. u. Cohen, J. B.) 303.
— toluylenguanidin (Keller, A.) 805.
Phenylen-diamin, Anw. zum Nachw. aktiven Sauerstoffes (Cazeneuve, P.) 218.
— kohlensäure (Schmitt, R. u. Hähle, H.) 346.
Phosphate v. den Black Hills (Headden, W. P.) 76.
Phosphor, Ausdehnung u. Volumänderung beim Schmelzpunkte (Leduc, A.) 523. — Darst. (Readman, J. B.) 286. — Doppelchloride u. -bromide (Geisenheimer, G.) 152.
— duodeciwolframsäure (Kehrmann, F. u. Freinkel, M.) 525.
— pentafluochlorid (Poulenc, C.) 413.
— säure, Best. der in W. löslichen (Crispo, D.) 220. — physiologische Funktionen (Löw, O.) 127.
— sulfide (Mai, J.) 789.
— sulfofluorid (Poulenc, C.) 414.
— trifluorid, Einw. v. Fluor (Moissan, H.) 245.
— vergiftung, Stoffwechsel (Badt, G.) 264.
— wasserstoff, Verb. mit Borbromid (Besson, A.) 415.
Phtalaldehydsäure (Allendorff, O.) 425. — Einw. v. Cyankalium (Gräbe, C. u. Landriset, A.) 425.

Phtal-diamid, Einw. d. alkalischen Hypobromite (Hoogewerff, S. u. van Dorp, W. A.) 164.
— imid (Seitz, O.) 797.
— imido-äthylmalonester (Aschan, W.) 431.
— — propylmethylmalonsäureester (Aschan, W.) 431.
Phtaleïne (Meyer, R.) 24.
Phtalidylhydrazobenzol (Allendorff, O.) 425.
Phtalocyanessigäther (Müller, P. Th.) 16.
Phtalsäure (Fuchs) 28.
Picen (Lespieau, R.) 663. — Siedepunkt (Schweitzer, R.) 655.
Pigmentbakterium, neues (Beyerinck) 549.
Pikolin (Schwarz, P.) 172.
Pikolylalkin (Ladenburg, A.) 174.
Pikramid, (Turpin, G. S.) 748.
Pikramidophenol (Turpin, G. S.) 748.
Pikro-diphenylamin (Turpin, G. S.) 748.
— methylanilin (Turpin, G. S.) 748.
— naphtylamin (Turpin, G. S.) 748.
— piperidin (Turpin, G. S.) 748.
— podophyllin (Kürsten, R.) 136.
— — säure (Kürsten, R.) 137.
— septdecylamin (Turpin, G. S.) 748.
— toxidhydrat (Oglialoro, A. u. Torte, O.) 948.
Pikryl-chlorphenylhydrazin (Willgerodt, C.) 163.
— dinitrophenylchlorphenylhydrazin (Willgerodt, C. u. Böhm, A.) 58.
Pilz, gefärbter, in einem Rohzuckernachprod. (Frank, A. B.) 707.
Pilze, rotfärbende, im Rohzucker (Herzfeld, A.) 708.
Pimelinsäure (Hell, C.) 14.
Pinakolinalkohol, Ätherifikationskonstante (Conturier) 194.
Pinen, Konst. (Wagner, G.) 537. — Verh. gg. Brom (Wallach, O.) 627.
Pinus Khasyana (Armstrong, H. E.) 167.
Pipecolin (Merling, G.) 706.
Piperazin (Thoms, H.) 134. — Eigenschaften (Ladenburg, A.) 431.
Piperidin, Derivv. (Lellmann, E. u. Just, R.) 377. — Einführung zweiwertiger Radikale (Rügheimer, L.) 304.
— basen, sauerstoffhaltige, Synthese (Ladenburg, A.) 174. — Verh. gg. aromatische Halogenverbb. (Lellmann, E. und Just, R.) 378.
Piperonylketonsäure, Oxim (Garelli, F.) 859.
Pirus salicifolia, Fruchtentwickelung (Johanson, E.) 380.
Pisum sativum, Samenschalen (Likiernik, A.) 36.
Platin, reines (Heräus, W. C.) 371. — Vork. u. Produktion am Ural (Helmhacker, R.) 144°.
— bromid, Bildungswärme (Pigeon, L.) 912.
— chlorid, krystallisierte Verbb. m. Salzs. (Pigeon, L.) 152.
Platin-kohlenoxydverbindungen (Pullinger, W.) 453; (Mylius, F. und Förster, F.) 454.
— metalle, Nachw. n. Trennung (Joly, A. u. Leidié, E.) 225.
— oxydhydrat, Einw. auf wolframsaure Salze (Rosenheim, A.) 454.
— sulfocyanide (Guareschi, J.) 620.
— tetrajodid (Pullinger, W.) 454.
Plessit aus d. Meteoreisen (Davison, J. M.) 570.
Pliniusquelle (v. Gümbel, C. W.) 566.
Plumboferrit (Igelström, L. J.) 140.
Poa pratensis (Wade, C. M.) 493.
Podophyllotoxin (Kürsten, R.) 136.
Podophyllsäure (Kürsten, R.) 136.
Pökeln d. Bindfleisches (Polenske, E.) 585.
Polarisation, elektromotorische Kräfte (Le Blanc, M.) 739. — ununterbrochene (Pellet, H.) 85.
Polykras (Hidden, W. E. u. Mackintosh, J. B.) 77.
Pommeranzen, Zus. d. Stengel u Blätter (Passerini, N.) 474.
Portlandcement, Wrkg. d. Magnesia (Grauer, E.) 780.
Porzellan, japanisches (Seger, H.) 895. — Seladonglasur (Lauth u. Dutailly) 605.
Posidonienschiefer (Zeller, J.) 640*.
Praseodymoxyd, Emissionsspektrum (Haitinger, L.) 791.
Prefskohlen (Heyroth, A.) 584.
Projektion auf eine andere als die normale Ebene (Goldschmidt, V.) 336°.
Propeptonreaktionen (Löb, M.) 557.
Propionamidin (Lossen, W.) 750.
Propionocymon (Claus, A.) 54.
Propionsäure, thermische Angaben (Massol, G.) 13.
Propionsaure Salze (Gaze, R.) 691.
Propionylpropionitriloxim (Hanriot) 196.
Propyl-äthyläther (Henry, P.) 690.
— akridin (Volpi, A.) 938.
— amin, Selen- u. Schwefelderivv. (Coblentz, V.) 344.
— cymylketon (Claus, A.) 54.
— diseleniddiphtalaminsäure (Coblentz, V.) 344.
— gruppe, Umlagerungen (Widman, O.) 857.
— methyläther (Henry, P.) 690.
— pyridylketon (Engler, C. u. Majmon, H.) 813.
— toluol, Synthese (Töhl, A.) 159.
Propylen, Einw. v. NOCl (Sudborough, J. J.) 794.
Propylidenessigsäure (Ott, P.) 843.
Proteïde d. Hafers (Osborne, Th. B.) 177.
Proteose, Bildg. bei d. Magenverdauung (Chittenden, R. H. u. Hartwell, J. A.) 666.
Protogin d. Mont Blanc, Gesteinseinschlüsse Duparc, L. u. Mrazec, L.) 568.
Protoplasma, Einw. d. Chloroforms (Fokker, A.; Salkowski, E.) 262. — neuer Eiweifs liefernder Bestandteil (Demme, W.) 257.

Pseudazimide (Meldola, R. u. Hughes, F.) 64.
Pseudo-brookit (Bröger, W. C.) 830.
— conhydrin (Ladenburg, A. u. Adam, G.) 177; (Engler, C. u. Bauer, F. W.) 812.
— cumidin, käufliches (Krömer, H.) 427.
— cuminylmethylketon (Dittrich, M. und Meyer, V.) 623.
— cumylglyoxylsäure (Dittrich, M. und Meyer, V.) 623.
— ephedrin (Günsburg, F.) 201.
— kodeïn (Merck, E.) 68.
— mucine d. cystischen Ovariengeschwülste (Pfannenstiel, J.) 357.
— nitrosoanthron (Perkin, A. G.) 540.
— typhusbacillen (Cassedebat) 436.
Ptomaïne, Beziehung zu d. Infektionsfiebern (Luff, A. P.) 35.
Ptyalin, Verh. bei Temperaturerhöhungen (Biernacki, E.) 42.
Punkt dreifacher (Duhem, P.) 834.
Purpurin, Nitroverbb. (Brasch, R.) 170.
Pyknometer, verbessertes (Völler, F.) 402.
Pyoktanin (Galezowski) 33.
Pyrazol-derivate (Claisen, L. u. Roosen, P.) 170.
— reihe, Platinverbb. (Balbiano, L.) 531.
Pyrethrosin (Thoms, H.) 670.
Pyridyl-ketone (Engler, C.) 812.
— propylalkin (Engler, C. u. Majmon, H.) 813.
Pyridin, Ketone (Engler, C.) 813.
— betaïn (Krüger, M.) 540.
— dicarbonsäure (Heuser, A. u. Stöhr, C.) 866.
— kohlenoxydplatinchlorid (Mylius, F. u. Förster, F.) 455.
— monochlorhydrin (Krüger, M.) 540.
— sulfocyanplatinat (Guareschi, J.) 621.
synthesen, Hantzsch'sche, Mechanismus —(Beyer, C.) 171.
Pyridine, sauerstoffhaltige, Synthese (Ladenburg, A.) 174.
Pyridyl-äthylen (Einhorn, A.) 757.
— akrylsäure (Einhorn, A.) 756.
— milchsäure (Einhorn, A.) 756.
— trichloroxypropan (Einhorn, A.) 756.
Pyron, Brechungsvermögen (Brühl, J. W.) 407.
Pyrop, kubischer (Hussak, A.) 871.
Pyrosmalit, krystallisierter, bei Dannemora (Holm, G.) 829.
Pyrrodiazol, Chloroplatinate (Andreocci, A.) 922.
Pyrrodiazolon, Chloroplatinate (Andreocci, A.) 922.
Pyrrol, Einw. d. Methylalkohols (Dennstedt, M.) 797. — Homologe (Zanetti, C. U.) 19.
Pyruvinsäurehydrazon (Dufton, S. F.) 866.

Quarz (Buchrucker, L.) 139. — von Val Malenco (Artini, E.) 875.
Quarzporphyr, Teplitzer, (Dalmer, K.) 79. — v. Thal im Thüringer Walde (Futterer, K.) 210.
— sand vom Monte Soratte (Giorgis, G.) 871.
Quecksilber (Buchrucker, L.) 139. — Abscheidung (Vortmann, G.) 773. — Dampfdruck (Young, S.) 339. — spezifische Wärme (Winkelmann, A.) 411. — Vorkommen in d. Luft in Spiegelbeleganstalten (Hilger u. v. Raumer) 484.
— halogenverbindungen, Einw. v. Ammoniak (Varet, R.) 251. 615.
— luftpumpe, selbstthätige (Raps, A.) 99.
— oxyd, gelbes, in d. Weinanalyse (Ferreira da Silva, A. J.) 283.
— pipette (Dvořák, V.) 645.
— sulfid, Trennung von den Sulfiden d. Arsen- u. Kupfergruppe (Polstorff, K. u. Bülow, K.) 227.
Quercetin (Herzig, J.) 306. 307.

Raffinose, Best. (Gunning, J. W.) 730; Herles, F.) 747. — Darst. aus Melassen (Gunning, J. W.) 798.
Rahmmilch, Algäuer (Niederstadt, B. C.) 481.
Rapakiwigesteine, finnländische (Sederholm, J. J.) 563.
Raps, Kultur (Louise, E. u. Picard, E.) 768.
Rauch, Zus. (Lochtin, P.) 333.
— gase, Best. des Kohlensäuregehaltes (Seger, H. u. Aron, J.) 603.
— gasuntersuchungsapparat (Kreidl-Fritsch) 886.
Raum, toter (Liebreich, O.) 609.
Reagenspapiere zum Nachw. v. Metallen (Dieterich, E.) 186.
Realgar (Buchrucker, L.) 139.
Rebstock, Aschengehalt (Wolf, E.) 606.
Rebstöcke, Widerstandsfähigkeit (Targioni-Tozzetti, A. u. Del Guercio, G.) 684.
Rechts-benzalcampher (Haller, A.) 349.
— benzylborneole (Haller, A.) 349.
Rectorit (Brackett, R. N. u. Williams, J. F.) 561.
Reflexionsgoniometer (Miers, H. A.) 368*.
Refraktion d. Gase u. Dämpfe, Beziehungen zur chem. Zus. (Brühl, J. W.) 243. — molekulare, gelöster Stoffe (Gladstone) 5.
Reisstärke, Fabrikation (Berger, J.) 317.
Resorcin, Einw. v. Phenylhydrazin (Seyewetz, A.) 538.
— diäthyläther (Kraus, A.) 801.
Respirationsversuche am Menschen (Löwy, A.) 385.
Rhamnetin (Herzig, J.) 306.
Rhinolite (Berlioz, A.) 70.
Rhizoma Pannae (Kürsten, R.) 276. — Podophylli, Bestandteile (Kürsten, R.) 136.
Rhodan-äthylphtalimid (Coblentz, V.) 344.
— benzyl (Meyer, V.) 627.

Rhodinalsäure (Eckart, U.) 580.
Rhodinol (Eckart, U.) 579.
— äther (Eckart, U.) 580.
Rhodiumammoniakverbindungen (Jörgensen, S. M.) 371.
Rhodochrosit (v. Kalecsinszky, A.) 79.
Rhyolith v. Glade Creek (Iddings, J. P. u. Penfield, S. L.) 397.
Ricinoleïnsäure, Polymere (Scheurer-Kestner) 456. 652.
Rindfleisch, Verlust an Nährwert durch d. Pökeln (Polenske, E.) 585.
Rindstalg, Bleichen (Jolles, A. u. Wallenstein, F.) 686.
Ringbildung d. Kohlenstoffverbb. (Vaubel, W.) 423.
Ringe, geschlossene, Hydrierung (Stohmann, F. u. Kleber, Cl.) 8.
Ringsysteme, fünfgliedrige, Konst. (Bamberger, E.) 120.
Röstindustrie (Stutzer, A.) 270.
Roggenmehl, Nachw. im Weizenmehl (Benecke, F.) 602.
— brot, Ausnutzung im Darm der Menschen (Hultgren u. Landergreen) 477.
Rohrzucker aus der Ipekakuanhawurzel (Merck, E.) 20. — Best. in der Seife (Wilson, J. A.) 596. — Nachw. im Wein (Bornträger, A.) 234.
— lösungen, kryoskopisches Verh. (Eykman, J. F.) 517.
— produkte, Best. d. anorgan. Bestandteile (Alberti u. Hempel) 601.
Rosaliaquelle zu Kostreinitz (Reibenschuh, A. F.) 83.
Rosenöl, deutsches u. türkisches (Eckart, U.) 579. — Nachweisung v. Geraniumessenz (Panajotow, G.) 891.
Roseonitrate, saure (Jörgensen, S. M.) 372.
Rosmarinöl (Cripps, R. A.) 309.
Rostschutztechnik (Jung, C.) 899.
Roſskastanien, Nutzbarmachung (Soltsien, P.) 825.
Rotlauf (Emmerich, R. u. Mastbaum, O.) 34.
Rotnickelkies (Buchrucker, L.) 139.
Rotweine, Entfärbung für die polarimetrischen Unterss. (Bornträger, A.) 234.
Rubidium, Doppelsulfate, krystallographische Notiz (Perrot, F. L.) 522.
Rüben, gefrorene (Gaillot) 316.
— anbauversuche in Portugal (Vogel, J. H.) 46.
— düngungsversuche d. dänischen Zuckerfabriken 492.
— schnitzel, getrocknete (Müller, K.) 46.
— zuckerfabrikation, Bekämpfung d. Kalksalze in d. Säften (Herzfeld, A.) 238.
Rum, Verfälschungen (Scala, A.) 318.

Saatgersten, Klassifikation (Atterberg, A.) 240°.
Sabadillsamen, Alkaloide (Merck, E.) 67.
Sabadilfett u. ätherisches Öl (Opitz, E.) 277.
— säure (Opitz, E.) 277.
Sabadin (Merck, E.) 67.
Sabadinin (Merck, E.) 67.
Saccharin im Biere (Wauters) 326. — Nachw. (Vitali, D.) 91.
Saccharomyceten, Keimung d. Sporen (Hansen, E. Ch.) 759. — Sporenbildg. (Hansen, E. Ch.) 28.
Saccharose, Berechnung neben Raffinose (Gerard, P.) 731. — Best. (Herles, F.) 747; neben Invertzucker u. Dextrose (Wiechmann, F. G.) 778.
Säure, organ., Destillation ihrer Ag-Salze (Kachler, J.) 795. — mit roten Salzen (Béhal, A. u. Auger, V.) 660.
— chloride, Einw. auf Natriumcyanessigäther (Müller, P. Th.) 16.
Säuren, aliphatische, Strukturbest. durch Bromierung (Auwers, K. u. Bernhardi, R.) 419. — klomplexe anorganische (Kehrmann, F. u. Freinkel, M.) 525. — organische, Lösungswärme u. Löslichkeit in Methyl-, Äthyl- u. Propylalkohol (Timofejeff) 13.
— ungesättigte, Addition d. Elemente d. Alkohols zu d. Äthern ders. (Purdie, T. u. Marshall, W.) 15. 374. — zweibasische, thermische Unters. (Massol, G.) 10; (Berthelot, 11.
Safran, Fälschung (Kirdby) 286; (Collardot) 587; (Gay, F.) 587.
Safranin, Anw. (Kaufmann, P.) 185.
Salicyl-aldehyd, äthylierter (Löw, M.) 854.
— bromanilid (Ritsert, E.) 273.
— präparate, Ausscheidung in Exsudaten (Devoto, L.) 268.
— säure, Erkennung (Kottmeyer, G.) 777.
— — äthylester (Sabbatani, L.) 671.
— — methylesternatrium (Hähle, H.) 346.
Salmiak, Dissociation (Blochmann, Reinh. u. Rudolf) 788.
Salol, Unterscheidung v. Benzol (Bongartz, J.) 229.
Salpetersäure, Best. (Kebler, L. F.; Harrow, G.) 278; (Gowan, M. G.) 499; im Wasser (Hazen, A. u. Clark, H. W.) 889.
Salpeterstickstoff, Best. (Alberti u. Hempel) 449. — im Dünger (Pagnoul, A.) 768.
Salze, basische, Entstehung u. Zus. (Kosmann, B.) 360. — Bildg. (Armstrong, H. E.) 404. — gleichzeitige Löslichkeit in W. (Trevor, E.) 405.
Salz-gemische, Löslichkeit (Bodländer, G.) 4.
— lösungen, Farbänderung (Isaachsen, D.) 405.
— säure, Best. im Mageninhalt (Boas, J.) 357; (Jolles, A. F.) 219. 498. — Nachw. im Mageninhalte (Meyer, A.) 498. — Produktion im Säuglingsmagen (Wohlmann, L.) 477.
— sublimationen vom Vesuv (Freda, G.) 877.

Samarerde (Bettendorff, A.) 247.
Samen, Keimung (Cornevin, Ch.) 552.
Sand aus d. Bai v. Assab (Martini, C.) 563.
Sandelholzöl, Fälschung 587.
Sandstein, Analysen (Tschirch, A. und Österle, O.) 902.
Sanguinarin (Schmidt, E.) 704.
Satinsäure (Gucci, P. u. Grassi-Cristaldi, G.) 547.
Santonin (Manseau, M. H.) 733. — Abwesenheit in d. Blütenköpfchen v. Artemisia herba alba (Battandier, M.) 311. — Derivv. (Gucci, P. u. Grassi-Cristaldi, G.) 546. — Prüfung (Cl.) 505.
Saponin (Kobert, R.) 546.
— körper (Kobert, R.) 176.
— substanzen (Kruskal, N.) 543.
Sapotoxin (Kruskal, N.) 544. 545.
Saturationsgasuntersuchungsapparat (Kreidl-Fritsch) 885.
Sauerstoff, aktiver, Nachw. (Cazeneuve, P.) 218. — Atomgewicht (Noyes, W. A.) 147. — Darst. (Bowman, R. D.) 367*; (Kassner, G.) 446*; u. Verwendung für Beleuchtungszwecke (Kassner, G.) 441. — Dichte (Leduc, A.) 413. — gasometrische Best. in Gasgemischen (de Koninck, L. L.) 496. — Gewinnung aus atmosphärischer Luft (Neare, E.) 95*; (Peitz, E.) 192*. — wirksamer, Best. in Peroxyden (de Koninck, L. L. u. Lecrenier, A.) 216.
— verbindungen, Reduktion durch Magnesium (Winkler, C.) 337.
Saugapparat (Eichhorn) 785.
Scandium (Krüss, G. u. Bröckelmann, K.) 648.
Schaf, Gesamtstoffwechsel (Pfeiffer, Th.) 206.
Scharlach (Kurth, H.) 581.
Schiefer v. Dorsetshire 574.
— gesteine, krystalline, d. Tauernkette (Geyer, G.) 82.
Schiefspulver, chem. Theorie (Debus, H.) 646.
Schizophyten, Rolle ders. bei d. Umsetzungen in d. destillierten Wässern (Viron, L.) 181.
Schlackenanalysen, schnelle Ausführung (Namias, R.) 493.
Schleimsäure (Ruhemann, S. u. Dufton, S. F.) 845. — ein neues Isomeres (Fischer, E.) 295.
Schmalz, Unters. (Haines, R.) 506.
Schmelzpunkte organischer Verbb. (Vignon, L.) 937.
Schmierstoffe, Acidität (Kissling, R.) 442.
Schnellgold 331.
Schollenlava (v. Kalecsinszky, A.) 79.
Schuhwichse, Analyse (Pinette, J.) 599.
Schutzimpfung (Emmerich, R. u. Mastbaum, O.) 34.
Schwämme, Reinigung, Bleichen u. Desinfektion (Röser) 781.
Schwefel (Macivor, R. W. E.) 877. — Best (Treadwell, F. P.) 277; im Eisen (von Reis u. Wiggert, F.) 218: in Kohlen (Rothe, J.) 498; in organ. Substanzen (Angeli, A.) 776. — Verh. bei Stoffwechselstörungen (Rudenko) 386.
— ammonium, Darst. (Donath, E.) 413.
— antimon, fünffach (Wilm, Th.) 790.
— benzyl (Meyer, V.) 627.
— kalium, Alkoholat (Dumont) 338.
— kohlenstoff, Reinigung (Chenevier, A.) 148. — Selbstentzündung (Pöpel, M.) 148.
— lanolin (Seibels, A.) 192*.
— metalle, Einw. v. Eisenchlorid (Cammerer) 237. 370. 525.
— phosphorverbindungen (Mai, J.) 789.
— säure, Best. (von Reis) 218. — Nordhäuser, Darst. auf elektrischem Wege 439. — verdünnte, Dichte u. Zus. (Rücker, A. W.) 645.
— — lösungen, Gefrierpunkt (Arrhenius, S.) 5; (Pickering, S. J.) 241. 609.
— tetroxyd (Carnegie, D.) 789.
— wasserstoff, Darst. (Leith, J.) 367*. — Reaktion mit p-Diazobenzolsulfos. (van Itallie, L.) 498.
Schweflige Säure, Nachw. (Denigès, G.) 887.
Schweinefett, amerikanisches (Engler, C. u. Rupp, G.) 394. — Unters. (Wimmer, H.) 779. — Nachw. des Pferdefettes 287.
Schwellen, imprägnierte, Zerstörung durch Eisen (Grittner, A.) 445.
Seefischerei, Abfälle (Weigelt, C.) 47.
Seelandit (Brunlechner, A.) 358.
Seidenraupe, Exkremente als Dünger u. Nährstoff (Casali, A.) 490.
Seidenwürmer, Erreger der Schlafsucht (Macchiali, L.) 255.
Seife, Best. d. Glycerins (Spencer, J.) 232; d. Rohrzuckers (Wilson, J. A.) 596.
Seladonporzellan (Lauth u. Dutailly) 605.
Selen, metallisches (Muthmann, W.) 913.
— cyanäthylphatlimid (Coblentz, V.) 344.
— cyanpropylphtalimid (Coblentz, V.) 344.
Selenophtalid (Drory, A.) 809.
— phtalimidin (Drory, A.) 809.
— sporium aquaeductuum (v. Lagerheim, G.) 35.
Senf, weifser, als Futterpflanze (Martelli, D.) 47.
Senföle, aromatische, Darst. (Werner, E. A.) 22.
Serpentin v. Brewster (Friedel, G.) 138.
Serpentine (Weinschenk, E.) 74.
Sesquicarbonylchloroplatinit (Pullinger, W.) 453.
Siedepunkt, Berechnung bei Fll. (Hinrichs, G.) 834.
— v. Fll. u. Flüssigkeitsgemischen (Schreber) 105.
— bestimmung mit kleinen Substanzmengen (Jones, Ch.) 289; hochmolekularer Körper (Schweitzer, R.) 655.

Siedeverzug, Vermeidung (Pieszczek, E.) 517.
Sielwasser, Reinigung (Lepsius, B.) 72.
Sigterit (Rammelsberg, C.) 676.
Silber (Buchrucker, L.) 139. — allotropisches (Lea, M. C.) 152. 793. — gediegenes, der Grube Tscherepanovsky (Jeremejew, P.) 828. — in niederschlesischen Erzen (Kosmann, B,) 677.
— chlorid, Wrkg. d. Lichtes (Guntz) 418.
— Zers. (Richardson, A.) 50. 373.
— chlorür (Guntz) 152.
— chromat, Darst. (de Koninck, L. L. u. Niboul, E.) 85.
— nitrat, Einw. auf Arsenwasserstoff (Marchlewski, L.) 414.
— salze organ. Säuren, trockene Destillation (Kachler, J.) 795.
Silicium, Reduktionsvermögen (Warren, H. N.) 523. — Zustand im Gufseisen (Osmond, F.) 912.
— häute (Warren, H. N.) 50.
— salze, Elektrolyse im geschmolzenen Zustande (Minet, A.) 149.
— selenid (Sabatier, P.) 524. 612.
— bromjodide (Besson, A.) 246.
— chlorojodide, Darst. (Besson, A.) 246.
Sillimanit (Michel-Lévy u. Termier) 829.
Silvestri, Nekrolog (Fouqué, F.) 96°.
Sirup, Analyse (Babington, F. W.) 731.
Skopolamin (Schmidt, E.) 704.
Sobrerol (Armstrong, H. E. u. Pope, W. J.) 168.
Sobreron (Armstrong, H. E.) 168.
Soda-fabrikation im Jahre 1890 (Hasenclever, R.) 191.
— krystalle, Fabrikation (Schmidt, Th.) 237.
— rückstände (Leith, J. L.) 95*.
Sojabohne, Zus. d. Samen (Schulze, E., Steiger, E. u. Maxwell, W.) 675.
Solanum carolinense (Krauss, A.) 672.
Sommergerste, Anbau- u. Düngungsvers. (Pitsch, O.) 192°.
Sonnenlicht, Einw. auf organ. Verbb. (Klinger, H. u. Standke, O.) 23.
Sorbit (Fischer, E. u. Stahel, R.) 345.
Sorbose, Bildg. (Freund, A.) 121.
Spaltpilz, nitrifizierender (Löw, O.) 549.
— sporen, Schicksal im tierischen Organismus (Trapeznikoff) 719.
Sparteïnsulfocyanplatinat (Guareschi, J.) 621.
Speichel, diastatische Wrkg. (Schlesinger, A.) 381. 636.
Speiskobalt (Buchrucker, L.) 139.
Spermin (Hager, H. u. Brown-Séquard) 70; (Thoms, H.) 134.
Spiegelbeleganstalt, Quecksilbergehalt d, Luft (Hilger u. v. Raumer) 484.
Spirituosen, Analyse (Bell, J.) 734.
Spiritus, methylierter (Dott, D. B.) 318.
— gebläselampe (Hugershoff, F.) 641.
— lampen (Lecco, M. T.) 98.
Sporen, Resistenz gg. trockene Hitze (Cramer, E.) 760.
Spritzflasche (Hybinette, V.) 98; (Sauer, E.; Büchner) 289.
Sprofspilz, rotgefärbter, bei d. Vergärung d. Mostes mitwirkender (Kramer, E.) 707.
Stachyose (v. Planta, A. und Schulze, E.) 746.
Stärke, Best. in Cerealien (Lintner, C. J. u. Düll, G.) 732. — Bildg. aus Formaldehyd (Bokorny, Th.) 120. — neue Gärung (Sclavo u. Gossio) 253. — Umwandlung in Dextrin (Villiers, A.) 549. — Verdauung bei Hunden (Ellenberger u. Hofmeister) 713.
— gehalt verschiedener Kartoffelsorten (Petermann, A.) 675.
— gummi, Darst. (Bergé, A. H. J.) 296.
Stahl, Bereitung (Coomes, M. F. u. Hyde, A. W.) 287*. — Best. d. C (Rürup, L.) 278; (Vogel, O.) 500; (Lunge, G. und Marchlewski, L.) 501; (Blair, A. A.) 589; d. Mn (Rubricius, H.) 281; d. Wo (Namias, R.) 728. — galvanische Bronzierung (Haswell, A. E. und A. G.) 682. — Reinigen u. Ausglühen (Fricker, G. C.) 399*.
— quelle in Bad Griesbach (Rupp, G.) 569.
Stalldünger, Entwertung durch Auslaugen u. Gärung (Roberts u. Wing) 491.
Stallprobe, Unsicherheit (Macfarlane, Th.) 599.
Stative (Sauer, E.) 289.
Stearinsäure, neue Derivv. (Hell, C. u. Sadomsky, J.) 421.
— amid (Hell, C. u. Sadomsky, J.) 795.
Steinkohle, Prodd. d. trocknen Destillation (Mills, E. J. u. Macmillan, T. O.) 332. — Verbrennungswärme (Scheurer-Kestner) 898.
— kohlengas, Kochverss. (Coglievina, D.) 334.
— salzkrystalle in Oktaedern u. Pyramidenwürfeln (Precht, H.) 137.
— zeug, Benutzung für chem. App. (Rix, W. P.) 237.
Sterile Flüssigkeiten, Gefäfs zur Aufbewahrung (Maassen, A.) 438.
Sterilisierung, neuer App. (v. Hamm, P. R.) 272.
Stickstoff, Best. in Nitraten nach d. Kjeldahl'schen Methode (Kehler, L. F.) 278. — Darst. (Leduc, A.) 418. — Dichte (Leduc, A.) 413. — organischer, Nitrifikation (Leone, T. u. Magnanini, O.) 202.
— aufnahme bei chronischer Nephritis (Müller, P.) 261.
— ausscheidung bei chronischer Nephritis (Müller, P.) 261.
— dioxyd als Nitrierungsmittel (Armstrong, H. E. u. Rossiter, E. C.) 200.
— dünger (Müntz, A. und Girard, A. Ch.) 491.
— haltiger Körper, neuer (Lengyel) 379.

Stickstoffwasserstoffsäure (Nölting, E. u. Grandmougin, E.) 661.
Stilben (Meyer, V.) 627.
Stoffwechsel, Einfl. d. Soolbäder und Süfswasserbäder (Keller, H.) 124. - bei Phosphorvergiftung (Badt, G.) 264.
— störungen nach Chloroformnarkose (Kast, A. u. Mester, B.) 478.
Streptokokken (v. Lingelsheim) 256. – Unterscheidung (Kurth, H.) 581.
Strontianit (Buchrucker, L.) 140.
Strontiumdichromat (Wyrouboff, G.) 145.
Strophantussamen (Reuter, L.) 312; (Crinon) 489.
Strychnin (Tafel, J.) 628.
— säure, Methylbetaïn (Tafel, J.) 629.
Succinimidin (Lossen, W.) 750.
Succinocyanessigäther (Müller, P. Th.) 16.
Succinylobernsteinsäureäther, Beziehungen zum Phloroglucin (Baeyer, A.) 801. — Phenylhydrazinverbb. (Baeyer, A., Jay, R. und Jackson, L.; Baeyer, A. und v. Brüning, G.) 802.
Süfsfutter aus Buchweizen (Baessler, P.) 209.
Sulfanilsäureazophenol (Zibell, J. D.) 56.
Sulfide, Entstehungsart (Chuard, E.) 415.
Sulfo-carbamid, physiologische Wirkung (Gibbs, W. u. Reichert, E. T.) 127.
— cyanplatinate (Guareschi, J.) 620.
— halit (Hidden, W. E. u. Mackintosh, J. B.) 78.
— phenyl-azonaphtol (Nölting, E. u. Grandmougin, G.) 169.
— — phenylnaphtotriazin (Meldola, R. u. Forster, M. O.) 701.
— säuren, aromatische, Isolierung (Gattermann, L.) 345.
— salicylsäure als Reagens auf Eiweifs (Mac William, J. A.) 590.
Sulfonal (Laves, E.) 698. — Einfl. auf den Eiweifszerfall (Hahn, M.) 389.
Sulfonale (Laves, E.) 698.
Sulfonderivate, Spaltung durch Alkalien (Autenrieth, W.) 55.
Sulfone (Laves, E.) 697. — Verseifbarkeit (Baumann, E.) 429; (Otto, R.) 165. — ungesättigte (Otto, R.) 55.
Sulfonsäuren aus Ricinusöl (Scheurer-Kestner) 652.
Sulfurylholoxyd (Traube, M.) 147.
— hyperoxyd (Traube, M.) 147.
Superphosphat, schnell trocknendes (Memminger, A.) 144*.
Superphosphate, Best. der löslichen Phosphors. (Crispo, D.) 220. — Extraktionsverfahren (Verband landwirtsch. Versuchsstationen im deutschen Reiche) 724.
Suppenfleischzwieback (Mansfeld, M.) 73.
Swietenia humilis (Solereder, H.) 276.
Sylvin, Ätzfiguren (Linck, G.) 358.
Tabake, im Elsafs gezogene (Barth, M.) 204.
Taenit aus d. Meteoreisen (Davison, J. M.) 570.
Tannacetessigäther (Böttinger, C.) 696.
Tannin, Abkömmlinge (Böttinger, C.) 696. — Best. im Wein (Nicolle) 595. — Umwandlung in Benzoës. (Guignet, Ch. E.) 464.
Teer, Gewinnung aus Hochofengasen (Mackay, F. N.) 446*. — farbstoffe, gemeinschaftliche Anw. mit vegetabilischen (Soxhlet, V. H.) 327.
Terbinerde (Bettendorff, A.) 247.
Terebenthen, Sättigung mit HCl-Gas (Berthelot und Matignon) 108. — thermische Unterss. (Berthelot u. Matignon) 106.
— chlorhydrat, thermische Unterss. (Berthelot u. Matignon) 107.
Terpen (Marsh, J. E. u. Gardner, J. A.) 538.
Terpene (Wallach, O.) 166. 627; (Armstrong, H. E.) 167; Armstrong, H. E. u. Pope, W. J.) 168; (Marsh, J. E. u. Gardner, J. A.) 755.
Terpentin (Marsh, J. E. u. Gardner, J. A.) 755. — Best. in Farben und Firnissen (Phillips, H. J.) 286.
— öl, Nachw. in ätherischen Ölen (Crismer, L.) 508.
Terpilenchlorhydrat, thermische Unterss. (Berthelot u. Matignon) 107.
Tertiärbutylcarbinamin (Freund, M. und Lange, F.) 526.
Tetanisches Gift, Widerstandsfähigkeit gg. d. Fäulnis (Bombicci) 716.
Tetanus-Antitoxin (Tizzoni, G. u. Cattani, G.) 32. 581.
— bacillen, Widerstandsfähigkeit (Tizzoni u. Cattani) 32.
— gift (Kitasato, S.) 180.
Tetra-bromadipinsäure (Ruhemann, S. und Dufton, S. F.) 845.
— hydro-benzoësäure (Aschan, O.) 858.
— — chinolin, Homologe (Bamberger, E. u. Wulz, P.) 541.
— — naphtochinolin (Bamberger, E.) 432; (Bamberger, E. u. Stettenheimer, L.) 433.
— — toluchinolin (Bamberger, E. u. Wulz, P.) 542.
— — — azobenzolsulfosäure (Bamberger, E. u. Wulz, P.) 542.
— — — sulfosäure (Lellmann, E. und Ziemssen, H.) 378.
— — xylochinolin (Bamberger, E. u. Wulz, P.) 543.
— methoxyl-benzhydroltricarbonsäure (Goldschmiedt, G. u. Egger, L.) 300.
— — diphtalyl (Goldschmiedt, G. u. Egger, L.) 299.
— — — säure (Goldschmiedt, G. u. Egger, L.) 300.

Tetra-methoxylhydrodiphtalyl (Goldschmiedt, G. u. Egger, L.) 300.
— methyl-allen (Vaubel, W.) 115.
— — diamidothiobenzhydrol (Badische Anilin- u. Sodafabrik) 904*.
— — diamidoazobenzol (Cazeneuve, P.) 201.
— — orcin (Kraus, A.) 298.
— — pyrazin (Wolff, L.) 652.
— oxy-anthrachinon, Siedepunkt (Schweitzer, R.) 655.
— — diphtalyl (Goldschmiedt, G. u. Egger, L.) 300.
— zofarbstoffe, sekundäre (Cassella, L. & Co.) 936*.
Tetrinsäure (Walden, P.) 343.
Tetrolringe, Konst. (Ciamician, G.) 423.
Tetronal (Laves, E.) 698.
Textilstoffe, Färben in d. Hyposulfit-Indigoküpe (Rotten, M. M.) 736*.
Thallium (Lepierre, C. u. Lachaud) 450. 647.
— ceriumsulfat (Wyrouboff, G.) 145.
Thea assamica (Boorsma, W. G.) 489.
Thee, chinesischer, Unters. (Dvorkovitch, P.) 505.
— frage (Waage, Th.) 395.
Theïn, Best. (Dvorkovitch, P.) 505.
Thenolbrenztraubensäure (Angeli, A.) 155.
Thenoylbrenztraubensäureäther (Angeli, A.) 155.
Theorem v. J. W. Gibbs (Duhem, P.) 834.
Thermalquelle v. Sclafani (Paternò, E.) 570.
Thermen v. Bormio u. das Ortlergebirge (v. Gümbel, C. W.) 566.
Thermodynamik chemischer Vorgänge (Gross, Th.) 833. — das zweite Prinzip (Le Chatelier, H.) 406.
Thermometer, Korrektion (Guillaume, Ch. E.) 98.
— skala, neue (Salomon, F.) 402.
Thiazol-reihe, Nitrosoverbb. (Näf, E.) 699.
— triazol (Näf, E.) 700.
— verbindungen (Spica, P. u. Carrara, G.) 157.
Thio-aldehyde, aromatische (Baumann, E. u. Fromm, E.) 26. — Isomerie (Baumann, E. u. Fromm, E.) 25.
— amide, Einw. d. Äthylendiamins (Forsell, G.) 163.
— anhydroverbindungen (Jacobson, P. u. Frankenbacher, A.) 54.
— benzaldehyd (Baumann, E. u. Fromm, E.) 26.
— benzanilid (Dodge, F. D.) 654.
— carbamid, Benzylderivv. (Dixon, A. E.) 23. 375.
— carbamid, neue Additionsprodd. (Reynolds, J. E.) 21. 297.
— carbamide, aromatische disubtituierte (Werner, E. A.) 661. — substituierte, Einw. v. Essigsäureanhydrid (Werner, E. A.) 22. 297.
Thio-carbamido-thionaphtol (Jacobson, P. u. Frankenbacher, A.) 55.
— — thiophenol (Jacobson, P. u. Frankenbacher, A.) 55.
— formaldehyd, polymerer (Baumann, E. u. Fromm, E.) 26.
— harnstoff, Methylenderivv. (v. Hemmelmayr, F.) 297.
— harnstoffe (Salkowski, H.) 752.
— nessal (Baumann, E. u. Fromm, E.) 26.
— phosphorsäure (Dodge, F. D.) 654.
— schwefelsaure Salze (Fock, A. u. Klüss, K.) 49.
Thomasschlacke, Verfälschung mit Martinschlacke (Stutzer, A.) 491.
Thomsonit v. Mettweiler (Hahn, A.) 140.
Thone v. Briesen, Johnsdorf, Korbel-Lhotta (Hecht, H.) 314. — v. Briesen etc. (Hecht, H.) 439.
Thonerde, Best. (Lunge, G.) 589; in Phosphaten (Shepherd, H. H. B.) 86. — Trennung v. Chromoxyd u. Eisenoxyd (Ossipoff u. Aksenoff) 727; v. Eisenoxyd u. Chromoxyd (Marchal, C. u. Wiernik, J., 776.
— kohle, Darst. (Wolfbauer, E.) 238.
— waren, poröse, Farbenreaktionen (Nickel, E.) 601.
Thran, stickstoffhaltiger Bestandteil (Fahrion, W.) 458. — darin vorkommender stickstoffhaltiger Körper (Jahoda, R.) 115.
Thymol, hygroskopisches Verh. (Clautriau, G.) 864.
Tinktura ferri formicica (Rozsnyai) 275.
Tinkturen, pharmazeutische (Farr, E. H. u. Wright, R.) 485.
Tinte, verbesserte (Just, T. W., Weiler, R. u. Heidepriem, O.) 400*.
Titanit v. Zöptau (Becke, F.) 677.
Tolenylamidin (Lossen, W.) 750.
Tollylallylsulfon (Otto, R.) 55.
Tolualloxazin (Kühling, O.) 428.
Toluchi-naldin (v. Miller, W.) 306.
— nolin, Derivv. (Lellmann, E. u. Ziemssen, H.) 378; (Nölting, E. u. Trautmann, E.) 942.
Toluidin, Einw. v. Benzylchlorid (Rabaut Ch.) 56. — Sulfonierung (Claus, A. u. Immel, F.) 655.
— sulfocyanplatinat (Guareschi, J.) 621.
Toluidoäthylphtalimid (Newman, H. E.) 347.
Toluol, Einw. u. Umwandlung im Organismus (Curci, A.) 555.
— sulfosäure (Lange, M.) 510*.
Toluylen-diamin, physiologische Wrkg. (Gibbs, W. u. Reichert, E. T.) 126.
— hydratdicarbonsäure (Ephraim, J.) 812.
Tolyl-essigsäure (Claus, A. u. Wehr, R.) 465.
— harnstoff (Deutzmann, A.) 295.
— hydrazin, physiologische Wrkg. (Gibbs, W. u. Reichert, E. T.) 126.

Tolyl-hydryl-amin (Goldschmidt, H. und Stöcker, H.) 809.
— — harnstoff (Goldschmidt, H. u. Stöcker, H.) 809.
— methylketon, Oxydation (Claus, A. u. Neukranz, W.) 464.
— naphtylsulfide (Bourgeois, E.) 430.
— phenylketoxim (Goldschmidt, H. u. Stöcker, H.) 810.
— phenylenguanidin (Keller, A.) 805.
— piperidin (Lellmann, E. u. Just, R.) 377.
— pyrazol, Chloroplatinat (Balbiano, L.) 531.
— toluylenguanidin (Keller, A.) 805.
— Topaskrystall vom Ilmengebirge (Jeremejew, P.) 828.
Tophi, gichtische (Ebstein, W. u. Sprague, Ch.) 716.
Topinambur, Mineralbestandteile (Lechartier, G.) 948. — Zus. in verschiedenen Vegetationsperioden (Lechartier, G.) 949.
Torfmull, desinfizierende u. fäulniswidrige Wrkg. (Schröder, K.) 254.
Toxalbumine, Vork. im menschlichen u. tierischen Organismus (Immerwahr, R.) 556.
Trachoreït (Cross, W.) 142.
Trachyt, glimmerführender, künst. Darst. (Fouqué, F. u. Lévy, M.) 678.
Trauben, grüne, Acidität (Ordonneau, Ch.) 653.
— zucker, Konfiguration (Fischer, E.) 421. 798.
— — lösungen, Einfl. inaktiver Substanzen auf d. Drehungsvermögen (Wender, N.) 375.
Tri-acetin, Darst. (Böttinger, C.) 458.
— acetsäure, Lakton (Collie, J. N.) 344.
— äthyl-isoxazol (Dunstan, W. R. u. Dymond, T. S.) 14.
— — resorcin (Kraus, A.) 801.
— — sulfonmethylmethan (Laves, E.) 698.
— azinreihe (Meldola, R. u. Forster, M. O.) 700.
— benzylamin, Siedepunkt (Schweitzer, R.) 655.
— chinylmethan (Nölting, E. u. Schwartz, Ch.) 174; (Rhoussopoulos, O.) 432.
— chloracetonitril, polymeres (Tscherwen-Iwanoff, N.) 530.
— mesinmonomethyläther (v. Pechmann, H.) 693.
— methyl-acetonitril, Polymerisationsprod. (Freund, M. u. Lenze, F.) 530.
— — äthylaldehyd (Tissier) 195.
— — äthylidenmilchsäure (Glücksmann, C.) 796.
— — bernsteinsäuren, symmetrische (Auwers, K. u. Köbner, E.) 294.
— — carbincarbinol (Freund, M. u. Lenze, F.) 526.
— — gallamid, Reduktion (Marx, M.) 469.
— — gallussäure (Marx, M.) 469.
Tri-methyl-gallusalkohol (Marx, M.) 469.
— — isoxazol (Dunstan, W. R. u. Dymond, T. S.) 14.
— — phenylendiamin (Bamberger, E.) 161.
— — pyrazinessigsäure (Wolff, L.) 652.
— — xylidinammoniumjodid (Menton, K.) 468.
— methylendiphenylsulfon (Otto, R.) 165.
— nitro-diphenylamin (Turpin, G. S.) 748.
— — toluol, explosive Eigenschaften (Häussermann, C.) 898.
— onal (Laves, E.) 698.
— oxy-adipinsäure (Schmiedeberg, O.) 124.
— — äthyltriphendioxyazin (Kinzel, W.) 578.
— — alizarinblau (Schmidt, R. E. u. Gattermann, L.) 351. 352.
— — anthrachinolin (Gräbe, C. u. Philips, A.) 432.
— — glutarsäure (Schmiedeberg, O.) 124.
— phenyl-äthohydronaphtochinoxalin (Fischer, O. u. Busch, M.) 172
— — äthonaphtazoniumhydroxyd (Fischer, O. u. Busch, M.) 172.
— — methan (Vignon, L.) 937.
— — — carbonsäure (Drory, A.) 809.
— tetrahydrochinaldylmethan (v. Miller, W. u. Plöchl, J.) 175.
— thioessigsäureäthylester (Laves, E.) 698.
Trinkwässer v. Wrschowitz, geologische Beurteilung (Katzer, F.) 882.
Trinkwasser, Nachw. v. Typhusbacillen (Parietti, E.) 36. — Reinigung u. Sterilisation (Riche, A.) 583. — Unters. (König, G.) 94.
— verhältnisse v. Würzburg (Röttger, H.) 73.
Trockenapparat (Soxhlet, F.) 289.
Trocknungs-industrie (Stutzer, A.) 270.
— röhren (Gawalowski, A.) 905.
Troilit, künstl. (Lorenz, R.) 76.
Tropfenflasche (Beyerinck, M. W.) 184.
Tropin (Liebermann, C.) 818.
Tropine (Ladenburg, A.) 177.
Truxillsäuren, Derivv. (Homans, J., Steltzner, R. u. Sukow, A.) 811.
Trypsin, Verh. bei Temperaturerhöhungen (Biernacki, E.) 41.
Tscheffkinit (Eakins, L. G.) 561.
Tuberkelbacillen, Auffindung im Sputum (Dahmen, M.) 761. — Einfl. d. Dämpfe v. ätherischen Ölen (Omelschenko, Th.) 438. — Färbung (Roux, G.) 35. — neue Färbemethode (Unna) 438. — Toxine (Kosturin, S. D. u. Kraînsky, St. N. B.) 33. — Verh. in d. Butter (Laser, H.) 582.
Tuberkulin, chem. Natur (Hahn, M.) 717.
— Darstellungsmethode (Bujwid, O.) 183.
— Verh. gg. Reagenzien (Marpmann; Hertel, J.) 717. — Wrkg. (Hertwig, O.) 667.
Tuberkulose (Kosturin, S. D. u. Kraînsky, St. N. B.) 33. — Stoffwechsel unter d

Koch'schen Behandlung (Klemperer, G.) 718.
Türkis (Snow, C. H.) 143.
Türkischrotöl (Juillard, P.) 327. — Best. d. Fettgehaltes (Williams, R.) 596.
Tumenolsulfon (Gewerkschaft Messel) 336*.
— säure (Gewerkschaft Messel) 336*.
Turmalin (Kalb, G. W.) 874. — chem. Natur (Rammelsberg, C.) 677.
— gneifs v. Villar Focchiardo (Piolti, G.) 877.
Typhus, Verbreitung (Jäger, H.) 267.
— bacillen, Einfl. d. Dämpfe v. ätherischen Ölen (Omelschenko, Th.) 438. — Nachw. im Trinkw. (Parietti, E.) 36. — Verh. in d. Butter (Laser, H.) 582.
Tysonit (Hidden, W. E.) 78.

Überwallungsharze (Bamberger, M.) 947.
Universalgasometer (Eichhorn) 785.
Unterphosphorsäure, Salze (Rammelsberg, C.) 790.
Ureïde d. normalen Säuren (Matignon, C.) 296.

Vakuumexsikkator, heizbarer (Brühl, J. W.) 401.
Valerohydrochinondibenzoat (Klinger, H. u. Standke, O.) 24.
Valonia utricularis, Zus. d. Zellsaftes (Meyer, A.) 123.
Vanadin, Best. (Krüss, G. u. Ohnmais, K.) 53. — Sulfosalze (Krüss, G. u. Ohnmais, K.) 52.
— säure, arsensaure (Schmitz-Dumont, W.) 340. — Einw. von H_2O_2 (Cammerer, J. B.) 504.
Vanillin, Fälschung 586.
Variolite des Mt. Genèvre (Cole u. Gregory) 579.
Vaseline, Best. d. Fettgehaltes (Vizern u. Nicolas, C.) 597.
Vegetabilien, komprimierte (Waage, Th.) 395.
Verbindungen, welche die Atomgruppe CS enthalten (Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning) 888*.
Verbrennung, langsame, v. Gasgemischen (Krause, A. u. Meyer, V.) 611. — unvollkommene, Analyse d. Prodd. (Lewes, V. B.) 286.
— öfen (Sauer, E.) 289.
— wärmen einiger organischer Säuren (Louguinine, W.) 106.
Verdampfung, elektrische (Crookes, W.) 242.
Verdauung lebenden Gewebes (Frenzel, J.) 762. — peptische, Einfl. der Bors. (Hehner, O.) 397. — d. Stärke bei Hunden (Ellenberger u. Hofmeister) 713. — der Vögel (Klug, F.) 261. — Siehe: Magenverdauung.
— enzyme, Verh. bei Temperaturerhöhungen (Biernacki, E.) 41.
Verdünnungspumpe (Eichhorn) 785.
Verdunstung (Schall, C. u. Kossakowsky, L.) 743.
Vergiftung durch Wurst u. Fleisch (Galky u. Paak) 69. — mit Leuchtgas (Budde, V.) 483.
Vernickeln (Mond, L.) 785*.
Versuchsmolkerei (Hittcher) 870.
Vesuvian (Schmidt, C.) 76; (Vogel, J. H.; Lindström, G.) 829. — in d. Schweizeralpen (Schmidt, C.) 357.
Vogelbeersaft (Freund, A.) 121.
Volemit (Bourquelot, E.) 473.
Volumänderung, Beziehung zur Stabilität chem. Verbb. (Berthelot) 517.
Vorlesungsversuche zur Erläuterung der Eigenschaften v. Salzlsgg. (Mac Gregor, J. G.) 522.

Wachs, Bleichen (Barnouvin, H.) 327. — gelbes u. weifses (Dieterich, E.) 132.
— palme, Früchte (König, J.) 395.
Wägefläschchen (Mangold, C.) 516.
Wärme, spezifische, einiger Lsgg. (Timofejew, W.) 412. — tierische, Quelle (Rubner) 261.
Wage, hydrostatische (Berthelot) 513.
Wagenschmiere, Verfälschung (König, J.) 687.
Waldboden, hygienische Bedeutung (Ebermayer, E.) 268.
Waldluft, hygienische Bedeutung (Ebermayer, E.) 268.
Waschröhren (Gawalowski, A.) 905.
Wasser, Ausdehnung mit d. Temperatur (Scheel, C.) 409. — Behandlung mit Elektrizität etc. 272. — Best. d. Nitrate (Hazen, A. u. Clark, H. W.) 499. 889. — Brechungsindizes (Brühl, J. W.) 2. — hartes, Behandlung (Archbutt, L.) 312. — Neutralität (Mylius, F. u. Förster, F.) 278. — süfses, Diffusion in Meerw. (Thoulet, J.) 1. — Zus. in Beziehung zu d. einzelnen Industriezweigen (Medicus, L.) 604.
— analyse, Ammoniakprozefs (Haines, R.) 497.
— Wasserbäder aus Porzellan (Dittmar, W.) 906.
— gas (Sykes, B. C. u. Blamires G.) 94*.
— Kochverss. (Coglievina, D.) 334.
— molekül, Konst. (Ganswindt, A.) 3.
— proben, bakteriologische Unters. (Heyroth, A.) 581.
— reinigung (Fromme, A.) 180.
— stoff, dichte (Leduc, A.) 413. — Verbrennung mit CO (Beketoff, N.) 449.
— — addition, Wrkg. auf tricyklische Systeme (Bamberger, E.) 432.
— — superoxyd, absolut reines (Crismer, L.) 338. — analytische Anw. (Donath, E.) 494. — Best. (Vanino, L.) 727. — als Bleichmittel für Baumwolle (Prud'-

homme) 685. — Einw. d. Kaliumpermanganates (Engel, R.) 338. — Einw. auf d. Oxyde v. Mo, Wo u. V. (Cammerer, J. B.) 503; auf W. u. alkoholische Getränke 272. — Verh. zu Jodwasserstoff (Magnanini, G.) 149.
— strahlluftpumpe (Stuhl, M.) 516.
— untersuchung, bakteriologische (Péré) 217.
— versorgung, Nutzbarmachung eisenhaltigen Grundw. (Piefke, C.) 764.
Wein, Best. d. Chlornatriums (Gondoin, J.) 508; d. Citronens. (Klinger, A. u. Bujard, A.) 778; d. Gerbstoffs (Ciharomonte, T.) 282; d. gesamten freien Säure (Seiler, F.) 94; des Tannins (Nicolle) 595; des Zuckers u. Tannins (Vogel, J. H.) 509. — Gipsen (Mestre, C.) 607. — aus Kirschen u. Johannisbeeren (Klein, W.) 821. — Nachw. v. Rohrzucker (Bornträger, A.) 234. — v. Orangen (Mestre, C.) 897. — Unsers. mit gelbem Quecksilberoxyd (Ferreira da Silva, A. J.) 283.
Weine, Absorption v. Traubenzucker durch Tierkohle (Roettger, H.) 607. — gegipste, Verh. v. Strontiumtartrat (Spica, M.) 322; Zustand d. Schwefels. (Vitali, D.) 605. — gezuckerte, Ermittelung in natürl. Weifsweinen (Sochaczewski) 320. — Gipsen (Roos, L. u. Thomas, E.) 321. — neues Extraktionsverfahren d. Farbstoffes (Hugounenq, L.) 440. — portugiesische (Vogel, J. H.) 607.
Wein-hefe (Rommier, A.) 780. — Ditartratanalyse (Balli, B.) 597.
— säure, inaktive, Bildg. (Döbner, O.) 113. — Lsgg. (Aignan) 100. — Nachw. in d. Citronens. (Crismer, L.) 507.
Weifsblechabfälle, Entzinnen (Bertsch und Harmsen) 447*.
Weizen, Vegetationsverss. (Sestini, F.) 46.
— mehl, Nachw. v. Roggenmehl (Benecke, F.) 602.
Whisky (Allen, A. H.) 319.
Wicke, Zus. d. Samen (Schulze, E., Steiger, E. u. Maxwell, W.) 675.
Wiesenheu, Wertschätzung (Schindler, F.) 288°.
Wintergrünöl (Dodge u. Olcott) 504.
Wismut, Abscheidung (Vortmann, G.) 774. — Atomgewicht) Schneider, R.) 373. — — Best. (Baumann, A.) 226. — d. Handels (Schneider, R.) 373; (Classen, A.) 842.
— bromid (Meyer, V.) 615.
— salicylat (Causse, H.) 130.
— subnitrat, Prüfung 589.
— tribromid, Einw. v. Phosphorwasserstoff (Cavazzi, A. u. Tivoli, D.) 917.
Wohnungsdesinfektion der Stadt Berlin (Merke, K.) 70.
Wolfram, Best. (Namias, R.) 728.
— säure, Einw. von H_2O_2 (Cammerer, J. B.) 504. — neue (Péchard, E.) 52.
Wolframstahl (Namias, R.) 729.
Wolframiate, Einw. von Platinoxydhydrat (Rosenheim, A.) 454.
Wollfett (Norddeutsche Wollkämmerei u. Kammgarnspinnerei) 95*. — verseifbares, Prodd. dess. (Roos, J.) 608*.
Würze, Gehalt an Maltodextrinen (Moritz, E. R.) 324. — Vork. v. Isomaltose (Lintner, C. J.) 608.
Wurst, bakteriologisch-chem. Unters. (Emmerich) 708. — Vergiftung (Galky u. Paak) 69.
— waren, chem.-bakteriologische Analysen (Serafini, A.) 827.
Wurtzit, künstl. (Lorenz, R.) 76.
Wurzelknöllchen d. Leguminosen (Laurent, E.) 709.

Xanthin, Vork. in d. Pferdeleber (Drechsel, E.) 712.
— basen, Bildg. (Horbaczewski, J.) 552.
— körper im Harn (Salomon, G.) 822.
Xylidin (Menton, K.) 467.
Xylochinolin (Nölting, E. u. Trautmann, E.) 942. — Derivv. (Nölting, E. u. Trautmann, E.) 942.
Xylose (Lintner, C. J. u. Düll, G.) 799.
Xylylmethylketon, Oxydation (Claus, A. u. Neukranz, W.) 464.
Xylenol (Tivoli, D.) 20.
Xylidin, Einw. v. Benzylchlorid (Jablin-Gonnet) 308. — Trennung d. Isomeren (Börnstein, E. u. Kleemann, S.) 336*.
Xylidoäthylphtalimid (Newman, H. E.) 347.
Xylit, Konst. (Bertrand, G.) 20.
Xylol (Claus, A.) 123.
— disulfosäure (Holmes, J. H.) 429.
Xylose (Voswinkel, A.) 655. — Konst. (Bertrand, G.) 20. — aus Maiskolben (Stone, W. E. u. Lotz, D.) 121. — neue Quelle (Stone, W. E. u. Lotz, D.) 121. — Reaktionen (Tollens) 729.
Xylyl-antipyrin (Klauber, A.) 302.
— dimethylpyrazolon (Klauber, A.) 302.
— harnstoff (Deutzmann, A.) 295.
— methylpyrazolon (Klauber, A.) 302.
— nitrosoantipyrin (Klauber, A.) 302.
Xylylenbromid, Einwirkung v. Ammoniak (Scholtz, M.) 424.

Zelle, chem. Zus. (Kossel, A.) 37.
Zellmembranen, pflanzliche, Zus. (Schulze, E.) 472.
Zentrifuge, Verw. bei analytischen u. mikroskopischen Arbeiten (Thörner, W.) 770.
Zimmt aldehyd, Thioderivv. (Baumann, E. u. Fromm, E.) 26. — Verh. gg. saure, schwefligsaure Alkalien (Heusler, F.) 160.
— blätteröl (Schmidt, E.) 704.
— pulver, neue Verfälschung (Malfatti, J.) 485.

Zimmt-säure (Phipson, T. L.) 165. — Einw. v. NOCl (Sudborough, J. J.) 794. — Nitrierung (Erdmann, H.) 753.
— wurzelöl (Schmidt, E.) 704.
Zink, elektrolytische Gewinnung (Lange, Th. u. Kosmann, B.) 688*. — elektrolytische Trennung (Smith, E. F. u. Muhr, F.) 497. — reines, Schwerlöslichkeit in Säuren (Weeren, J. M.) 451.
— blende (Macadam, J.) 875.
— chlorid, Einw. v. Ammoniak (Kwasnik, W.) 251.
— oxyd (Brügelmann, G.) 916.
— salze, Elektrolyse (Nahnsen, G.) 901.
— sulfite, basische, Best. in Verbandstoffen (Seubert, K.) 275.
Zinn, Wiedergewinnung aus verzinntem Blech (Mac Dongall, A.) 688*
— chlorid, Hydrate (Meyerhoffer) 452.
— erzlagerstätten (Dalmer, K.) 81.
Zinnober (Buchrucker, L.) 139.
Zirkonate d. Alkalien (Ouvrard, L.) 248.
— d. Erdalkalien (Ouvrard, L.) 415.
Zonenrechnung (Nickel, E.) 368°.
Zucker, Analyse (Babington, F. W.) 731.
— Best. im Blut (Abeles, M.) 633; **durch Inversion mit Oxals. (Herzfeld, A. u. Krone, W.)** 730; nach d. **Trommer'schen Probe** (Jastrowitz, M.) 263. — **im Blut** (Weyert, F.) 762. — **Identifikation (Maquenne)** 196. — Nachw. im Harn (**Luther, E.**) 90. — Verteilung auf einige **Körpersäfte** (Weyert, F.) 477.
— art d. Hagebutten (Bauer, R. W.) **296.**
— arten, Best. mit Kupferkaliumcarbonatlsg. (Ost, H.) 231. — **Farbenreaktionen** mit Phenolen (Bertrand) 228. — **spezifische** Drehung (Kanonnikoff, J. J.) **851.** — Verh. u. Wirken im **Organismus** (Albertoni, P.) 44.
— fabrikation, Vermeidung d. **Kalksalze** u. d. Sirupe (du Beaufret, J. M.) **317.**
— fabriksabwässer (Illing) 72.
— honig (Weigle, Th.) 485.
— lösungen, Reinigung mittels H_2O_2. **317.**
— säfte, Rückgang d. Alkalität (Herzfeld, A. u Wehrspann, G.) 683.
Zustandswechsel, Temperatur (Hinrichs, G.) 834.

Verzeichnis der Abbildungen.

1. u. 2. App. zur Gewichtsanalyse (Bailey u. Cain) 84.
3. u. 4. App. zum Erhitzen in Glasröhren (Pemberton jun. 97.)
5. Wolpert's Luftprüfer (Trantsch) 98.
6. Selbstthätige Quecksilberluftpumpe (Raps) 99.
7. Dampfdrucke homologer Verbb. (Schmidt) 101.
8. Steinsalzkrystall (Precht) 137.
9. App. zum Abwägen von Ölen (Mangold) 187.
10. App. zum Trocknen der Milch nach Egertz (Nilson) 187.
11. Universalapp. z. Analyse der Industriegase (Thörner) 189.
12. App. zum Freimachen und Oxydieren des Schwefels (Wiggert) 218.
13. App. zur Kohlensäurebest. (Tschaplowitz) 222.
14. Abgeänderte Form des Wiborgh'schen App. zur Kohlensäurebest. (Vogel) 223.
15. Bestimmung kleiner Mengen von Alkali (Mylius u. Förster) 279.
16—18. Trockenapp. (Soxhlet) 289. 290 u. 291.
19. Cylinder mit Überlaufgefäfs (Gawalowski) 292.
20—25. Hefe (Will) 354.
26. Bürettenschwimmer (Rey) 401.
27. Heber für warme oder gashaltige Fll. (Essner) 401.
28. Pyknometer (Völler) 402.
29. u. 30. Bürette zum selbstthätigen Abmessen von Fll. (Cron) 403.
31. Best. d. Mol.-gewichts nach der Siedemethode (Beckmann) 410.
32. App. z. Bromierung v. Säuren (Auwers u. Bernhardi) 420.
33. Gefäfs zum Aufbewahren steriler Fll. (Maafsen) 438.
34. App. zum Abwägen von Ölen (Hefelmann) 495.
35. Scheide- und Ausschüttelungsapp. zur Fettbest. in der Milch (Molinari) 495.
36. Best. d. C im Eisen und Stahl (Lunge u. Marchewski) 502.
37. u. 38. Kalibrieren von Büretten (Carnegie) 513.
39—42. Neue Büretten (Raikow) 514.
43. Wasserstrahlluftpumpe (Stuhl) 516.
44. Wägefläschchen (Mangold) 516.
45. Best. der Zahl der Mikroben in d. Luft (Lucas) 551.
46. Best. d. Luft in Milch (Philips) 588.
47. Best. der Kohlensäure in Rauchgasen (Seger u. Aon) 610.
48. Spiritusgebläselampe (Hugershoff) 641.
49. Quecksilberpipette (Dvořák) 645.
50—56. Glasgefäfse zu wissenschaftlichen Zwecken (Leybold's Nachf.) 737.
57. Dampftrichter (Unna) 738.
58. Gaskochofen (Hugershoff) 738.
59—61. Langsame Verbrennung von Gasgemischen (V. Meyer) 740.
62. Unterscheidung verschiedener Mehlsorten (Thörner) 772.
63. Abmessen von Mehl (Thörner) 772.
64. Abmessen von Butter (Thörner) 772.
65. Zentrifugenröhrchen zur Butteranalyse (Thörner) 772.
66. Fettsäurebest. in Fetten (Thörner) 772.
67. Neue Bürette (Schmitz-Dumont) 773.
68—71. Zerlegung geringer Mengen AsH_3 durch den Induktionsfunken nach Klobukow (Wolff) 776.
72. Universalgasometer (Eichhorn) 785.
73. App. zur Darstellung von Ozon (Lübbert) 786.
74. u. 75. Xantinkörper im Harn (Salomon) 822 u. 823.

76. Umsetzung von Oxyden mit Halogenverbb. (Bersch) 834.
77. App. z. Untersuchung der Saturationsgase (Kreidl-Fritsch) 885.
78. App. zur Untersuchung der Rauchgase (Kreidl-Fritsch) 885.
79—83. Klotzhalter für' Wasch-, Trocknungs- und Absorptionsröhren (Gawalowski) 906.
84. u. 85. Wasserbäder von Porzellan (Dittmar) 906.
86. u. 87. Aräopyknometer (Fritsch-Kreidl) 907.
88. Darstellung von Fluor (Moissan) 913.
89. App. zu Verss. mit Fluor (Moissan) 914.

LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

MSp. Memorie della Società degli Spettroscopisti Italiani.
MSPr. Mining and Scientific Press.
MTBerl. Mitt. d. kgl. techn. Vers.-Anstalt Berlin.

Rdst. Revue industr. de la distillerie.
RFa. Revue internat. scientif. et popul. des falsifications des denrées aliment.
RH. Revue d'Hygiène.

RETURN TO → CHEMISTRY LIBRARY 13163
100 Hildebrand Hall 642-3753

LOAN PERIOD 1 [redacted] | 2 | 3
4 | 5 2-HR | 6 USE

[redacted]
Renewable by telephone

DUE AS STAMPED BELOW

UNIVERSITY OF CALIFORNIA, BERKELEY
FORM NO. DD5, 3m, 12/80 BERKELEY, CA 94720

Rd. Rad jugoslavenske akademije znanosti i umjetnosti (Arbeiten der südslavischen Akademie der Wiss. u. Künste. Agram).

Versammlung deutscher Naturforscher u. Ärzte.
Vger. Vierteljahresschrift für gerichtl. Med. u. öffentl. San.-Wesen.
VGes. Veröffentl. a. d. Gesundheitsamts.

NON-CIRCULATING BOOK

VGw. Verh. des Ver. zur Beförderung des Gewerbfleifses.
VNa. Vierteljahrsschrift ü. d. Fortschr. a. d. Geb. d. Chemie d. Nahrungs- u. Genufsmittel.
VRM. Verh. der russ. mineralog. Ges.
VWi. Verhandlungen der geol. Reichsanstalt Wien.
W. Annalen der Physik und Chemie (WIEDEMANN).
WBr. Wochenschrift für Brauerei.
WDr. Western Druggist.
WiBl. Wiener med. Blätter.
WiPr. Wiener med. Presse.
WiWo. Wiener med. Wochenschr.
WÖ. Wochenschr. d. öster. In Archit.-Vereins.
Wr. Wratsch.
Wü. Arb. d. bot. Instituts in Würz
Z. Zeitschr. f. physiol. Chemie.
Ž. Žurnal. russkago fiziko-chimičeskago obščestva (Journ. d. russ. phys. chem. Ges. Petersburg).
ZA. Zeitschr. f. anal. Chemie.
ZAng. Zeitschr. f. angewandte Chemie.
ZB. Zeitschr. für Biologie, München.
ZBM. Z r. f. Bierbrauerei u. Malz- n.
ZB das ges. Brauwesen.
ZChI. Ztschr. für die Chemische Industrie.
ZDG. Ztschr. der deutschen geol. Ges. Berlin.
ZH. Ztschr. f. Hygiene.
ZHa. Ztschr. f. Naturwissenschaften, Halle.
ZI. Ztschr. f. Instrumentenkunde.
ZJen. Jenaische Zeitschrift.
ZKr. Ztschr. f. Krystallographie.
ZMk. Ztschr. für wissenschaftl. M skopie.
ZMW. Ztschr. f. Mineralwasserfabr
ZNH. Ztschr. f. Nahrungsmittelu und Hygiene.
ZOb. Ztschr. d. oberschlesischen u. Hüttenm.-Vereins.
ZÖA. Ztschr. d. allgem. österr. theker-Vereins.
ZP. Ztschr. f. physikal. Chemie.
ZPU. Ztschr. f. d. physikal. u. Unterricht.
ZRüb. Ztschr. d. Vereins für Rü zuckerindustrie.
ZSp. Ztschr. f. Spiritusindustrie.
ZTO. Zapiski imperatorskaga russkago. techni-českago obščestva (Aufzeichnungen d. kais. russ. techn. Ges. St.-Petersburg)
ZZInd. Ztschr. f. Zuckerindustrie.

Anderweite Abkürzungen im Text.

A. Alkohol.
Ä. Äther.
äth. ätherisch.
alk. alkalisch.
alkoh. alkoholisch.
App. Apparat.
Bzn. Benzin.
Bzl. Benzol.
Chlf. Chloroform.
D. Spez. Gewicht.
D^{16}. Spez. Gew. bei 16°.
D^{20}_{4}. Spez. Gew. bei 20°. bez. auf W. von 4°.
DD. Dampfdichte.
Darst. Darstellung.
Dest. Destillation.
E. Erstarrungspunkt.
Eg. Eisessig.
Einw. Einwirkung.
Entw. Entwickelung.
F. Schmelzpunkt.
Fl. Flüssigkeit.
Ggw. Gegenwart.
gel. gelöst.
h. heifs.
k. kalt.
K. Siedepunkt.
K_{760}. Siedepunkt bei 760 mm Druck.
kl. kaum löslich.
KW-stoff. Kohlenwasserstoff
konz. konzentriert.
l. löslich.
ll. leicht löslich.
Lg. Ligroin.
Lsg. Lösung.
M. Masse.
Mon. Monographie.
mkr. mikroskopisch.
Nd. Niederschlag.
PAe. Petroleumäther.
% Prozent. ‰ Promille.
%ig. prozentig. ‰ig promillig.
Prod. Produkt.
Rk. Reaktion.
schm. schmelzend, schmilzt.
sd. siedend, siedet.
sll. sehr leicht löslich.
swl. sehr wenig (schwer) löslich.
unl. unlöslich.
Unters. Untersuchung.
u. Mk. unter dem Mikroskop.
Verb. Verbindung.
Verf. Verfahren.
verd. verdünnt.
W. Wasser.
w. warm.
wl. wenig (schwer) löslich.
wss. wässerig.
Zers. Zersetzung.
zers. zersetzend, zersetzt.
zl. ziemlich löslich.
Zus. Zusammensetzung.

In den Schlufscitaten werden die Monate durch die Ziffern 1—12 bezeichnet (z. B. 24/8). Das erste (spätere) Datum ist das Datum der Publikation, das zweite (frühere) das Datum der Arbeit (z. B. 24/11. [3/11.]; Sitzungstage von Gesellschaften oder Akademien sind mit einem * (z. B. [13/8.*]) bezeichnet.